

DESCRIPCIÓN

COMPLEJOS NHC DE PALADIO HETEROGENEIZABLES**SECTOR DE LA TÉCNICA**

- 5 La invención se enmarca el sector químico y farmacéutico, más concretamente sobre catalizadores para procesos de síntesis orgánica basados en complejos metálicos, y más específicamente en complejos carbeno N-heterocíclico de paladio funcionalizados para su inmovilización sobre soportes magnéticamente separables.

10 ESTADO DE LA TÉCNICA

Como consecuencia del fácil acceso de los sustratos a sus centros activos y al entorno modificable y controlable de éstos, los catalizadores basados en complejos metálicos se caracterizan por su elevada actividad y selectividad en multitud de procesos químicos que se llevan a cabo en condiciones suaves en fase homogénea. Sin embargo, en la actualidad el uso industrial de la catálisis homogénea aplicado a la producción de fármacos, agroquímicos y otros productos de la química fina, es bastante limitado. Las razones principales de lo anterior son, por un lado, el coste de los complejos y, por otro, la mayor dificultad para separarlos de los productos comparada con catalizadores heterogéneos. Estos obstáculos son especialmente relevantes con complejos de metales del grupo del platino (Pt, Pd, Ir, Rh, Os, Ru), sobre los que, además, existen directrices y regulaciones ambientales y sanitarias que restringen drásticamente los niveles permisibles de contaminación por metales en muchas producciones (e.g., European Medicines Agency 2008).

25 Existe, por tanto, un enorme mercado potencial para catalizadores metálicos que aúnen las ventajas de los catalizadores de fase homogénea (*i.e.*, alta actividad y selectividad en condiciones suaves) con las de los de fase heterogénea (*i.e.*, elevada productividad y fácil recuperación y reciclado). Una clasificación general de las estrategias que hasta ahora se han explorado para ello comprende: *i)* catálisis multifásica o confinamiento del catalizador homogéneo en una fase distinta a la de sustrato y productos, incluyendo fases acuosas, líquidos iónicos, fluidos supercríticos o disolventes fluorados; *ii)* utilización de membranas de nanofiltración con catalizadores de peso molecular agrandado mediante su inmovilización a soportes solubles como dendrímeros, polímeros o polisiloxanos; *iii)* heterogeneización o inmovilización de complejo metálico soluble a soportes insolubles, tanto orgánicos como inorgánicos. En general, estos intentos no han resultado

en procesos comercialmente viables por diversos motivos, encontrando que los más frecuentes son el lixiviado del centro activo y/o su degradación, que resultan en la contaminación metálica de los productos y/o en pérdidas fatales de productividad, actividad y selectividad.

5

El caso particular de paladio, conocido por su utilidad para catalizar un rango amplio de transformaciones en síntesis orgánica, convencionalmente asociado a ligandos organofosforados, no es una excepción: son muy pocos los procesos industriales implantados en los que intervienen sus complejos solubles (de Vries, J. G. **2012**) y en ellos generalmente ha sido necesario desarrollar procedimientos específicos y costosos para eliminar los restos tóxicos metálicos y fosforados. Según de Vries, en el lustro anterior a 2012 sólo el 6-7% de las etapas sintéticas de la industria farmacéutica implicaron la catálisis homogénea, destacando que el 50% de ellas correspondían a los fármacos introducidos más recientemente.

15

Sería por lo tanto deseable disponer de catalizadores, en particular de paladio y libres de ligandos fosforados, que combinen un comportamiento distintivo con altos valores de TON (del inglés *turnover number*), con los que llegar a implementar “producciones limpias” en las que se puedan separar fácil y eficientemente posibilitando su reutilización, o su uso en continuo, y en las que se pueda prescindir de las costosas operaciones de purificación metálica de los productos.

20

Unos ligandos que recientemente han aparecido como una alternativa muy atractiva a los organofosforados son los de tipo carbeno N-heterocíclico (NHC). Los NHCs proporcionan enlaces fuertes, que resultan en complejos metálicos muy robustos y excelentes para catalizar un rango muy amplio de procesos en fase homogénea, en los que las características estereo-electrónicas del ligando juegan un papel estabilizador importante (Díez-González, S., *et al.* **2009**).

25

Para inmovilizar catalizadores metálicos, entre otros soportes disponibles en la actualidad, se han utilizado nanopartículas magnéticas (NPMs) con diversos tipos de ligandos anclados covalentemente a la superficie, (Baig, R. B. N., *et al.* **2013**; Shylesh, S., *et al.* **2010**). Existen también descripciones en las que se han empleado complejos NHC de paladio heterogeneizados a través de grupos alquilsilóxido sobre NPMs desnudas (Stevens, P. D., *et al. Chem. Commun.* **2005**; Zheng, Y., *et al.* **2006**), mediante grupos bencilo sobre NPMs recubiertas de poliestireno (Stevens, P. D., *et al. Org. Lett.* **2005**), y

35

grupos arilsiloxano sobre microesferas magnéticas (Yang, H., *et al.* 2012) o NPMs recubiertas de sílice (Yang, H., *et al.* 2011). Se ha demostrado que todos ellos son activos en diversas reacciones de acoplamiento cruzado (*i.e.*, Suzuki-Miyaura, Heck-Mizoroki y Sonogashira), son recuperables magnéticamente y la mayoría han sido reutilizados. De los anteriores sólo en un caso (Yang, H., *et al.* 2011) se ha determinado el contenido de paladio en los productos, pero únicamente tras el primer uso del catalizador. En todos ellos el procedimiento de soportado del complejo metálico sigue la secuencia: 1) funcionalización del soporte con sales de imidazolio, que son precursoras de ligandos NHC; 2) metalación del soporte funcionalizado anterior con acetilacetato o acetato de paladio ([Pd(acac)₂] ó [Pd(OAc)₂]). La desventaja de esta metodología, que por otro lado es la habitual con cualquier tipo de soporte y ligando, es la imposibilidad de poder controlar tanto la formación de complejos con un único entorno de coordinación, como la presencia de restos metálicos adsorbidos y no anclados covalentemente. En este sentido, recientemente se ha comprobado que, usando gel de sílice como soporte, los resultados catalíticos son mucho mejores cuando se inmoviliza el complejo NHC de paladio preformado que cuando éste se sintetiza sobre la superficie del gel de sílice (Tyrrell, E., *et al.* 2011).

La presente invención propone la preparación de nuevos complejos NHC de paladio (CPs) funcionalizados con grupos adecuados para su heterogeneización *a posteriori* sobre partículas magnéticas (PMs) de óxido de hierro. Este método proporciona especies metálicas únicas bien definidas, en las que los ligandos NHC fijan fuertemente los centros metálicos y los protegen durante la catálisis, a la vez que se encuentran soportadas covalentemente a través de grupos inertes "Y" a partículas recubiertas de un material también inerte, mientras que el superparamagnetismo del núcleo de la partícula a la que están asociadas permite su separación del medio aplicando un campo magnético. Estas partículas magnéticas con los catalizadores soportados (PMCs) dan lugar a dispersiones estables en agua, catalizan reacciones de acoplamiento carbono-carbono en medio acuoso en condiciones suaves, incluso con cloruros de arilo, se recuperan sin degradación por simple separación magnética, se pueden reutilizar llegando a valores de TON muy elevados y no sufren lixiviado metálico (Martínez-Olid, F. J., *et al.* P201400505).

Referente a precursores de ligandos NHC sustituidos por grupos complementarios (G^c) terminales y semejantes o necesarios para sintetizar CPs de los tipos I-III, se ha descrito una sal de imidazolio sustituida con una amina protegida en forma de grupo ftalimido (Harjani, J. R., *et al.* 2008), otras tres sustituidas con una amina primaria como grupo

complementario "G^{cn}" (Busetto, L. *et al.* **2008**; Ballarin, B., *et al.* **2012**; Ohara, H., *et al.* **2012**), otras cinco en las que ese grupo es trietoxisililo (Chi, Y. S., *et al.* **2004**; Trilla, M., *et al.* **2009**; Borja, G., *et al.* **2012**, Berardi, S., *et al.* **2010**) y otras cinco en la que es trimetoxisililo (Kunze, K., *et al.* PCT/US2011/046155, Tyrrell, E., *et al.* **2011**). Como
5 precursores necesarios para la síntesis de complejos de tipo III, se han descrito la síntesis de bis(azolil)alcanos (Díez-Barra, E., *et al.* *Heterocycles* **1992**, *34*, 1365-1373).

Se conoce un único ejemplo de **CP** mono(NHC) relacionado con la formulación del tipo I, concretamente con el ligando NHC sustituido por una cadena con un "G^{cn}" = trietoxisililo
10 (Borja, G., *et al.* **2012**), aunque se han descrito otros complejos relacionados pero sin ese tipo de sustitución (Organ, M. G., *et al.* CA2556850A1).

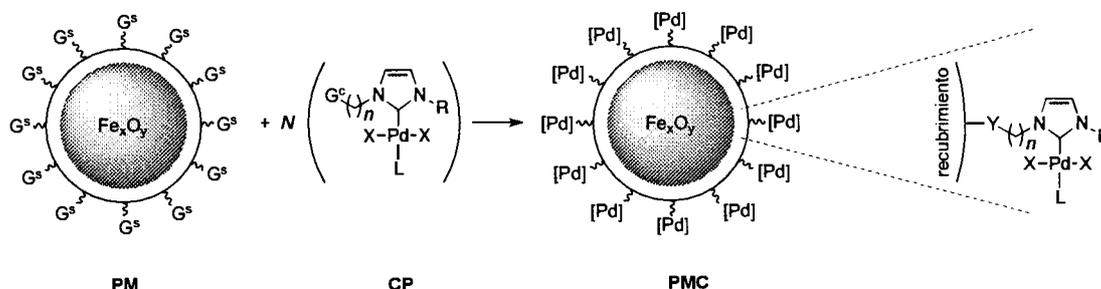
Se han descrito **CPs** bis(NHC) con la estructura referida como de tipo II en los que el "G^{cn}" es trietoxisililo, utilizando procedimientos semejantes (Kunze, K., *et al.* PCT/US2011/046155; Tyrrell, E., *et al.* **2011**; Berardi, S., *et al.* **2010**), o distintos (Yang, H., *et al.* **2009**; Polshettiwar, V., *et al.* **2008**; Corma, A., *et al.* **2007**; Lee, S.-M., *et al.* **2007**,
15 **79**; Karimi, B., *et al.* **2006**), a los empleados en el contexto de la presente invención. En los señalados como procedimientos semejantes, la síntesis se realiza a través de complejos intermedios de plata, que se preparan siguiendo el método estándar descrito por Lin (Wang, H. M. J., *et al.* **1998**), pero en ningún caso se asilan, purifican y caracterizan estos agentes de transferencia de carbeno, a diferencia del procedimiento propuesto en la presente invención. No se ha descrito ningún **CP** de tipo III con alcoxisililos como "G^{cn}", ni se conocen de los tipos aquí referidos como II y III en los que ese grupo es una amina primaria, a pesar de que ambas topologías de complejos de
20 paladio, quelato o no, son abundantes en la bibliografía.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención comprende un procedimiento de preparación de nuevos **CPs** que, una vez formados, se pueden heterogeneizar sobre **PMs**, proporcionando **PMCs** con especies de paladio únicas, bien definidas y fijadas fuertemente al soporte, que son de interés como catalizadores recuperables (Martínez-Olid, F. J., *et al.* P201400505).
30

En un primer aspecto la invención está relacionada con nuevos **CPs** que presentan las tipologías I, II y III.
35

En un segundo aspecto la invención está relacionada con los métodos de síntesis de dichos **CPs** de los tipos I, II y III y de sus precursores.

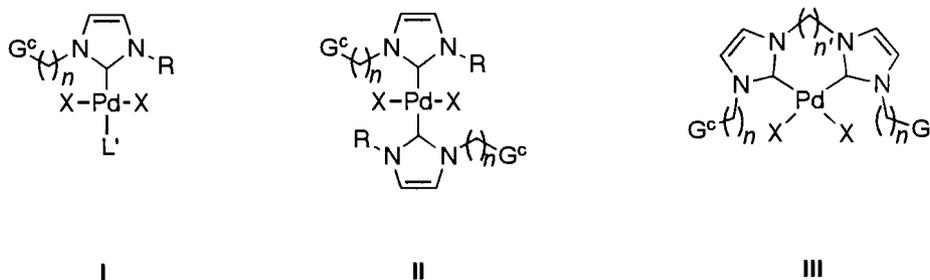


5

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Específicamente, la invención comprende la síntesis de **CPs** con ligandos NHC sustituidos por grupos complementarios (G^c) terminales de una cadena alquímica, que son útiles para la formación de **PMCs** mediante la inmovilización post-sintética de los complejos a **PMs** que poseen un recubrimiento con grupos superficiales (G^s) adecuados para formar uniones covalentes "Y". Estas **PMCs** encuentran aplicaciones como catalizadores fácilmente recuperables (Martínez-Olid, F. J., *et al.* P201400505)

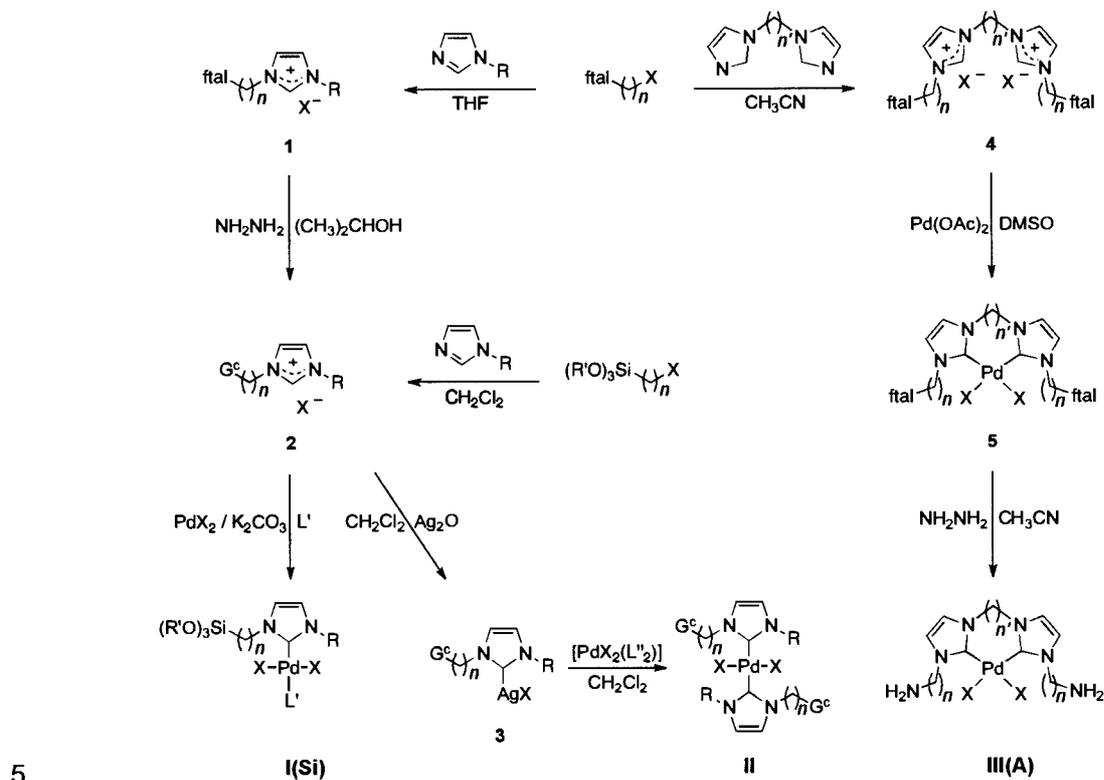
15



Concretamente, el **CP** a soportar comprende complejos mono(NHC), bis(NHC) y bis(NHC)-quelato, en los que "L" es un ligando monodentado neutro L' con nitrógeno dador (tipo I), preferentemente una piridina, y "R" es un sustituyente alquilo o arilo o alquilarilo, o "L" es otro ligando anclante NHC con el mismo "R" (tipo II), o "L" es otro ligando anclante NHC en el que "R" es una cadena alquímica puente entre los dos ligandos NHC (tipo III), respectivamente. En ellos "X" es un sustituyente monoaniónico, preferentemente un haluro, y " G^{cn} " es un grupo funcional susceptible de sufrir reacciones de condensación, preferentemente un trialcoxisililo o amina primaria, que se encuentra al

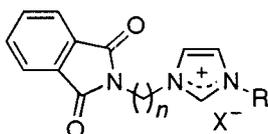
25

final de una cadena alquílica de n carbonos, preferentemente entre 1 y 4. Particularmente, en los **CPs** quelato (tipo III) los anillos heterocíclicos se encuentra unidos a través de una cadena alquílica de n' eslabones, preferentemente entre 1 y 3.



La síntesis de algunos de los **CPs** de esta invención que tienen fórmulas de los tipos I, II y III puede lograrse mediante las transformaciones indicadas en el esquema anterior. Los complejos especialmente preferidos están descritos en los ejemplos de esta invención y los métodos para preparar los complejos de los tipos I-III y sus intermedios consiste en:

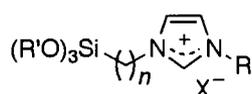
- a) transformar imidazoles N-sustituidos preferentemente, pero no excluyentemente, no-sustituidos en el carbono heterocíclico en posición 2, mediante reacciones de N-alquilación con N-(haloalquil)ftalimidias, para formar y aislar sales de imidazolio **1** con aminas primarias protegidas en forma de grupo ftalimido (ftal),



1

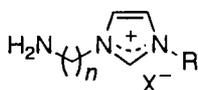
donde R puede ser un grupo alquílico, arílico o alquilarílico, conteniendo entre 1 y 20 átomos de carbono, y puede estar sustituido por grupos sin protones activos (halógeno, sulfonato, carboxilato, éter, tioéter, cetona, sulfóxido, éster, amida, nitrilo);
 5 donde alternativamente R puede ser otra cadena con el grupo ftalimido; donde X⁻ puede ser una especie aniónica, preferentemente un halogenuro; y donde el espaciador entre el grupo protector y el heterociclo queda definido por una longitud de cadena de *n* eslabones que puede estar comprendida entre 1 y 4 carbonos.

- 10 b) transformar imidazoles N-sustituidos preferentemente, pero no excluyentemente, no-sustituidos en el carbono heterocíclico en posición 2, mediante reacciones de N-alquilación con (haloalquil)trialcoxisilanos, para formar y aislar sales de imidazolio **2(Si)** con un grupo trialcoxisililo,

**2(Si)**

15 donde R, X⁻ y *n* se han definido anteriormente en la transformación a); donde alternativamente R puede ser otra cadena con el grupo trialcoxisililo; y donde R' puede ser metilo o etilo.

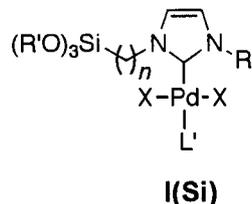
- 20 c) transformar las sales de imidazolio **1**, por procedimientos convencionales de la síntesis de Gabriel (hidrólisis ácida o básica), o preferentemente por el método de Ing-Manske utilizando hidracina, para formar y aislar sales de imidazolio **2(A)** con un grupo amina primaria terminal de cadena,

**2(A)**

25 donde R, X⁻ y *n* se han definido anteriormente en la transformación a); y donde alternativamente R puede ser otra cadena con una amina primaria terminal.

- 30 d) transformar las sales de imidazolio **2(Si)**, por un procedimiento patentado (Organ, M. G., *et al.*, CA2556850A1), para formar y aislar complejos mono(NHC) de tipo I(Si), en

los que el ligando carbeno se encuentra coordinado, preferente pero no excluyentemente, por su carbono 2,



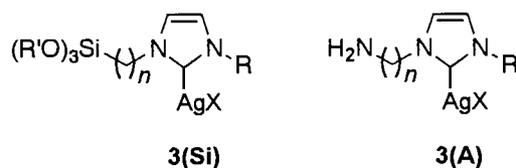
5

donde R, X y n se han definido anteriormente en la transformación a) y R' en la transformación b); donde alternativamente los ligandos X pueden independientemente ser un haluro, carboxilato, hidruro, o un alquilo, alilo, arilo, alquilarilo, alcóxido, arilóxido, beta-dicetonato, tiolato sustituidos o no sustituidos; y donde L' es un ligando monodentado neutro con nitrógeno dador, preferentemente una piridina que puede estar sustituida por alquilos o haluros en cualquiera de sus carbonos.

10

- e) transformar las sales de imidazolio **2(Si o A)**, mediante el procedimiento estándar descrito por Lin (Wang, H. M. J., *et al.* 1998) con óxido de plata, para formar y aislar complejos NHC de plata **3 (Si o A)**, en los que el ligando carbeno se encuentra coordinado, preferente pero no excluyentemente, por su carbono 2,

15

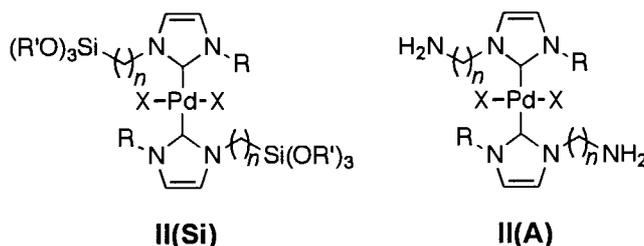


20

donde R, X y n se han definido anteriormente en la transformación a) y R' en la transformación b).

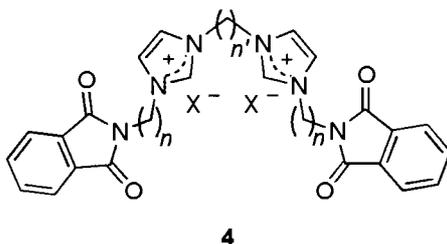
- f) transformar los complejos de plata **3(Si o A)**, mediante reacciones de transmetalación a precursores de paladio(II) con ligandos lábiles y de fórmula general $[PdX_2L''_2]$ (L''_2 = etilendiamina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, 1,5-ciclooctadieno; o L'' = benzonitrilo, acetonitrilo), para formar y aislar complejos bis(NHC) de tipo **II(Si o A)**, en los que los ligandos carbeno se encuentran coordinados, preferente pero no excluyentemente, por su carbono 2,

30



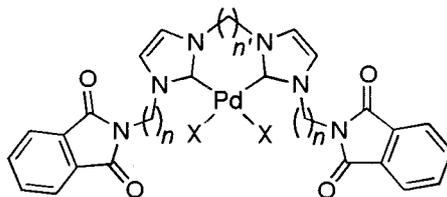
5 donde R, X y n se han definido anteriormente en la transformación a) y R' en la transformación b); y donde alternativamente los ligandos X pueden independientemente ser un haluro, carboxilato, hidruro, o un alquilo, alilo, arilo, alquilarilo, alcóxido, arilóxido, beta-dicetonato, tiolato sustituidos o no sustituidos.

10 g) transformar bis(imidazolil)alcanos, preferente pero no excluyentemente, no-sustituidos en el carbono heterocíclico en posición 2, para formar y aislar sales de imidazolio **4** con aminas primarias protegidas en forma de grupo ftalimido (ftal) mediante reacciones de N-alkilación con N-(haloalquil)ftalimidias,



15 donde X^- y n se han definido anteriormente en la transformación a) y el puente entre anillos imidazólicos queda definido por una longitud de cadena de n' eslabones que puede estar comprendida entre 1 y 3.

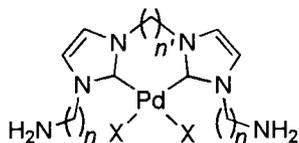
20 h) transformar las sales **4**, mediante reacciones de metalación en presencia de acetato de paladio, para formar y aislar complejos bis(NHC) quelato **5** con una amina primaria protegida en forma de grupo ftalimido (ftal), en los que los ligandos carbeno se encuentran coordinados, preferente pero no excluyentemente, por su carbono 2,



5

donde X^- y n se han definido anteriormente en la transformación a) y n' en la transformación g); y donde adicionalmente los ligandos X pueden independientemente ser un haluro, carboxilato, hidruro, o un alquilo, alilo, arilo, alquilarilo, alcóxido, arilóxido, beta-dicetonato, tiolato sustituidos o no sustituidos

- i) transformar los complejos quelato 5, por procedimientos convencionales de la síntesis de Gabriel (hidrólisis ácida o básica), o preferentemente por el método de Ing-Manske utilizando hidracina, para formar y aislar complejos bis(NHC) quelato de tipo III(A) con grupos amina primaria terminal de cadena, en los que los ligandos carbeno se encuentran coordinados, preferente pero no excluyentemente, por su carbono 2,



III(A)

15

donde X y n se han definido anteriormente en la transformación a) y n' en la transformación g); y donde alternativamente los ligandos X pueden independientemente ser un haluro, carboxilato, hidruro, o un alquilo, alilo, arilo, alquilarilo, alcóxido, arilóxido, beta-dicetonato, tiolato sustituidos o no sustituidos.

20

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Figura 1. Representación esquemática de la heterogeneización de los CPs objeto de la presente invención.

25

Figura 2. Representación esquemática de los CPs objeto de la presente invención.

Figura 3. Esquema de síntesis de los nuevos CPs de los tipos I, II y III y de sus precursores.

5 MODO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

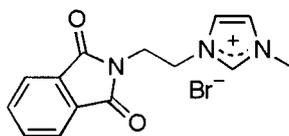
La presente invención se ilustra adicionalmente con los siguientes ejemplos ilustrativos, aunque no limitantes, en los que se indican procedimientos experimentales, datos espectroscópicos y analíticos de complejos de paladio y de sus precursores.

10

Ejemplo 1. Preparación de la sal de imidazolio 1.1.

En una ampolla de 100 mL, dotada con una válvula de punzón de teflón, se colocó el N-metilimidazol (0,65 g, 7,8 mmol) y la N-(2-Bromoetil)ftalimida (1,00 g, 3,9 mmol), en unos
 15 40 mL de THF y se calentó con agitación hasta 80 °C. Tras 16 h se observó la presencia de un precipitado blanco que, tras filtrar, se lavó con hexano (2 × 10 mL) para eliminar el exceso de N-metilimidazol y se secó a vacío. Se obtuvo el producto 1.1 como un sólido blanco (1,18 g, 90%). Anal. Calc. para C₁₄H₁₄O₂N₃Br·H₂O (354,20): C, 47,47; H, 4,55; N, 11,86%. Encontrado: C, 47,42; H, 4,24; N, 11,93%. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 4,06 (s, 3H, Imz-Me), 4,23 (t, ³J_{H,H} = 5,4 Hz, 2H, CH₂ftal), 4,79 (t, ³J_{H,H} = 5,4 Hz, 2H, CH₂Imz), 7,25 y 7,26 (2 × s, 2 × 1H, Imz-H⁴ y H⁵), 7,73 (m, 2H, o-ftal), 7,80 (m, 2H, m-ftal), 10,57 (s, 1H, Imz-H²). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, 75 MHz): δ 35,3 (CH₂ftal), 37,5 (Imz-Me), 47,4 (CH₂Imz), 122,4 y 123,1 (Imz-C⁴ y C⁵), 122,7 (o-ftal), 131,0 (ipso-ftal), 134,1 (m-ftal), 136,6 (Imz-C²), 167,2 (C=O). MS (ESI⁺/TOF, CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): m/z 256,1092 [M - Br]⁺.

25

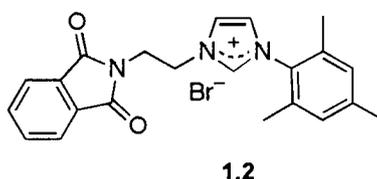


1.1

Ejemplo 2. Preparación de la sal de imidazolio 1.2.

30 El compuesto 1.2 se preparó de forma similar a la descrita para la sal 1.1 del Ejemplo 1, partiendo de N-metilimidazol (0,50 g, 2,7 mmol) y N-(2-bromoetil)ftalimida (0,34 g, 1,4 mmol), en THF (40 mL), a 90 °C y durante 16 h. Se obtuvo el compuesto 1.2 como un

sólido aceitado de color blanco (0,56 g, 95%). Anal. Calc. para $C_{22}H_{22}O_2N_3Br$ (440,34): C, 60,01; H, 5,04; N, 9,54%. Encontrado: C, 59,75; H, 5,06; N, 9,47%. RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 2,09 (s, 6H, Mes-*o*-Me), 2,31 (s, 3H, Mes-*p*-Me), 4,33 (t, $^3J_{H,H} = 5,0$ Hz, 2H, CH_2 ftal), 5,14 (t, $^3J_{H,H} = 5,0$ Hz, 2H, CH_2 lmz), 6,97 (s, 2H, *m*-Mes), 7,04 y 7,51 (2 \times t, $^3J_{H,H} = 1,9$ Hz, 2 \times 1H, lmz- H^4 y H^5), 7,73 (m, 2H, *o*-ftal), 7,78 (m, 2H, *m*-ftal), 10,50 (t, $^3J_{H,H} = 1,9$ Hz, 1H, lmz- H^2). RMN $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 75 MHz): δ 17,6 (Mes-*p*-Me), 21,1 (Mes-*o*-Me), 39,0 (CH_2 ftal), 49,6 (CH_2 lmz), 122,8 y 123,0 (lmz- C^4 y C^5), 123,7 (*o*-ftal), 129,9 (*m*-Mes), 130,6 (*ipso*-Mes), 131,5 (*ipso*-ftal), 134,4 (*o*-Mes), 134,5 (*m*-ftal), 138,8 (lmz- C^2), 141,4 (*p*-Mes), 167,2 (C=O). MS (ESI $^+$ /TOF, CH_2Cl_2 /MeOH/ NH_4HCOO 5 mM): m/z 360,1711 [M - Br] $^+$.

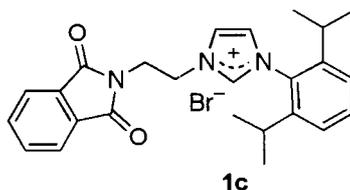


Ejemplo 3. Preparación de la sal de imidazolio 1.3.

15

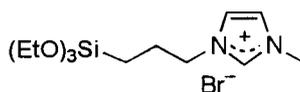
El compuesto 1.3 se preparó de forma similar a la descrita para la sal 1.1 del Ejemplo 1, partiendo de N-(2,6-diisopropilfenil)imidazol (0,50 g, 2,2 mmol) y N-(2-bromoetil)ftalimida (0,28 g, 1,1 mmol), en THF (40 mL), a 90 °C y durante 16 h. Se obtuvo el compuesto 1.3 como un sólido blanco aceitoso (0,48 g, 90%). Anal. Calc. para $C_{25}H_{28}O_2N_3Br \cdot 1,2H_2O$ (505,04): C, 59,57; H, 6,08; N, 8,34%. Encontrado: C, 59,96; H, 5,95; N, 7,92%. RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 1,11 (d, $^3J_{H,H} = 7,0$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$), 1,23 (d, $^3J_{H,H} = 7,0$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$), 1,83 (sep, $^3J_{H,H} = 7,0$ Hz, 2H, $CH(CH_3)_2$), 4,35 (t, $^3J_{H,H} = 5,2$ Hz, 2H, CH_2 ftal), 5,22 (t, $^3J_{H,H} = 5,2$ Hz, 2H, CH_2 lmz), 7,03 y 7,58 (2 \times s, 2 \times 1H, lmz- H^4 y H^5), 7,04 (d, $^3J_{H,H} = 7,9$ Hz, 2H, *m*-Ph), 7,51 (t, $^3J_{H,H} = 7,9$ Hz, 1H, *p*-Ph), 7,73 (m, 2H, *o*-ftal), 7,80 (m, 2H, *m*-ftal), 10,51 (s ancho, 1H, lmz- H^2). RMN $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 75 MHz): δ 24,3 ($CH(CH_3)_2$), 24,5 ($CH(CH_3)_2$), 28,5 ($CH(CH_3)_2$), 39,2 (CH_2 ftal), 49,7 (CH_2 lmz), 123,0 y 123,8 (lmz- C^4 y C^5), 123,6 (*m*-Ph), 124,7 (*o*-ftal), 130,1 (*ipso*-Ph), 131,6 (*ipso*-ftal), 131,9 (*o*-Ph), 134,5 (*m*-ftal), 138,9 (lmz- C^2), 145,5 (*p*-Ph), 167,7 (C=O). MS (ESI $^+$ /TOF, CH_2Cl_2 /MeOH/ NH_4HCOO 5 mM): m/z 402,2176 [M - Br] $^+$.

30



Ejemplo 4. Preparación de la sal de imidazolio **2(Si)1**.

- 5 En una ampolla de 50 mL con (3-bromopropil)trietoxisilano (0,29 g, 1,0 mmol), se hizo vacío durante 10 min y se añadieron 2 mL de CH₃CN seco. A continuación se adicionó el N-metilimidazol (0,08 g, 1,0 mmol). La disolución amarilla resultante se dejó con agitación a 100 °C durante 16 h, para después evaporar el disolvente. El aceite amarillo resultante se lavó con hexano (2 × 15 mL), obteniéndose el compuesto **2(Si)1** como un aceite amarillo
- 10 amarillo (0,33 g, 89%). Anal. Calc. para C₁₃H₂₇O₃N₂SiBr (367,36): C, 42,50; H, 7,41; N, 7,62%. Encontrado: C, 42,00; H, 6,85; N, 8,04%. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 0,52 (t, ³J_{H,H} = 8,5 Hz, 2H, SiCH₂), 1,12 (t, ³J_{H,H} = 7,0 Hz, 9H, CH₃CH₂O), 1,93 (m, 2H, SiCH₂CH₂), 3,72 (c, ³J_{H,H} = 7,0 Hz, 6H, CH₃CH₂O), 4,04 (s, 3H, Imz-Me), 4,24 (t, ³J_{H,H} = 7,2 Hz, 2H, CH₂Imz), 7,31 y 7,57 (2 × t, ³J_{H,H} = 1,6 Hz, 2 × 1H, Imz-H⁴ y H⁵), 10,2 (s, 1H, Imz-H²).
- 15 RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, 75 MHz): δ 7,0 (SiCH₂), 18,2 (CH₃CH₂O), 24,3 (SiCH₂CH₂), 36,6 (Imz-Me), 51,6 (CH₂Imz), 58,5 (CH₃CH₂O), 121,7 y 123,5 (Imz-C⁴ y C⁵), 137,4 (Imz-C²). MS (ESI⁺/TOF, CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): m/z 247,1780 [M – Br]⁺.

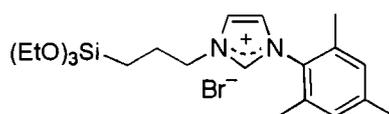


20

Ejemplo 5. Preparación de la sal de imidazolio **2(Si)2**.

- El compuesto **2(Si)2** se preparó de forma similar a la descrita para la sal **2(Si)1** del Ejemplo 4, partiendo de N-metilimidazol (0,22 g, 1,2 mmol) y el derivado bromado (0,34 g, 1,2 mmol), en CH₃CN (2,5 mL), a 100 °C y durante 24 h. Todos los reactivos sólidos se mantuvieron previamente a vacío durante 10 min. Se obtuvo el compuesto **2(Si)2** como un sólido blanco aceitado (0,55 g, 98%). Anal. Calc. para C₂₁H₃₅O₃N₂SiBr·0,1H₂O (489,530): C, 53,29; H, 7,50; N, 5,92%. Encontrado: C, 52,77; H, 7,12; N, 6,46%. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 0,62 (m, 2H, SiCH₂), 1,18 (t, ³J_{H,H} = 7,0 Hz, 9H, CH₃CH₂O), 2,04 (s,
- 25

6H, Mes-*o*-Me), 2,07 (m, 2H, SiCH₂CH₂), 2,30 (s, 3H, Mes-*p*-Me), 3,80 (c, ³J_{H,H} = 7,0 Hz, 6H, CH₃CH₂O), 4,72 (t, ³J_{H,H} = 7,0 Hz, 2H, CH₂Imz), 6,96 (s, 2H, *m*-Mes), 7,15 y 7,67 (2 × t, ³J_{H,H} = 1,5 Hz, 2 × 1H, Imz-H⁴ y H⁵), 10,4 (s ancho, 1H, Imz-H²). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, 75 MHz): δ 6,8 (SiCH₂), 17,6 (Mes-*o*-Me), 18,2 (CH₃CH₂O), 21,0 (Mes-*p*-Me), 24,5 (SiCH₂CH₂), 52,0 (CH₂Imz), 58,6 (CH₃CH₂O), 122,7 y 122,9 (Imz-C⁴ y C⁵), 129,8 (*m*-Mes), 130,6 (*ipso*-Mes), 134,1 (*o*-Mes), 138,2 (Imz-C⁴), 141,2 (*p*-Mes). MS (ESI⁺/TOF, CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): *m/z* 391,2412 [M – Br]⁺.



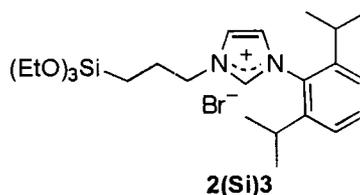
2(Si)2

10

Ejemplo 6. Preparación de la sal de imidazolio 2(Si)3.

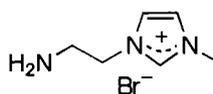
El compuesto 2(Si)3 se preparó de forma similar a la descrita para la sal 2(Si)1 del Ejemplo 4, partiendo de N-(2,6-diisopropilfenil)imidazol (0,28 g, 1,2 mmol) y el derivado bromado (0,34 g, 1,2 mmol), en CH₃CN (2,5 mL), a 100 °C y durante 24 h. Todos los reactivos sólidos se tuvieron a vacío durante 10 min antes de su utilización. Se obtuvo el compuesto 2(Si)3 como un sólido blanco de aspecto aceitoso (0,61 g, 99%). Anal. Calc. para C₂₄H₄₁O₃N₂SiBr·(2,4CH₃CN y 2C₃H₆O) (728,28): C, 57,52; H, 8,03; N, 7,62%. Encontrado: C, 57,91; H, 8,03; N, 7,27%. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 0,61 (t, ³J_{H,H} = 7,7 Hz, 2H, SiCH₂), 1,13 (d, ³J_{H,H} = 7,2 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1,18 (t, ³J_{H,H} = 7,0 Hz, 9H, CH₃CH₂O), 1,20 (d, ³J_{H,H} = 7,2 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 2,07 (m, ³J_{H,H} = 7,7 Hz, 2H SiCH₂CH₂), 2,25 (sep, ³J_{H,H} = 7,2 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 3,78 (c, ³J_{H,H} = 7,0 Hz, 6H, CH₃CH₂O), 4,78 (t, ³J_{H,H} = 7,7 Hz, 2H, CH₂Imz), 7,18 y 7,88 (2 × s ancho, 2 × 1H, Imz-H⁴ y H⁵), 7,27 (d, 2H, ³J_{H,H} = 7,6 Hz, *m*-Ph), 7,49 (t, 1H, ³J_{H,H} = 7,6 Hz, *p*-Ph), 10,3 (s, 1H, Imz-H²). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, 75 MHz): δ 6,6 (SiCH₂), 18,2 (CH₃CH₂O), 24,0 (CH(CH₃)₂), 24,3 (CH(CH₃)₂), 24,5 (SiCH₂CH₂), 28,6 (CH(CH₃)₂), 52,0 (CH₂Imz), 58,5 (CH₃CH₂O), 123,0 y 124,0 (Imz-C⁴ y C⁵), 124,6 (*m*-Ph), 130,0 (*ipso*-Ph), 131,8 (C₆H₃(*o*-Ph)), 138,2 (Imz-C²), 145,2 (*p*-Ph). MS (ESI⁺/TOF, CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): *m/z* 433,2881 [M – Br]⁺.

25



Ejemplo 7. Preparación de la sal de imidazolio **2(A)1**.

- 5 Se adicionó hidrazina (2,10 mL, 43,1 mmol) a una ampolla de 50 mL con la sal de imidazolio **1.1** descrita en el Ejemplo 1 (1,40 g, 4,3 mmol) en 25 mL de 2-propanol y se calentó a 40 °C durante una noche. La suspensión blanca inicial se tornó a una disolución transparente con el avance de la reacción para finalmente, precipitar un sólido blanco que se corresponde con el subproducto de la desprotección, la ftalilhidrazina. La mezcla se
- 10 enfrió, filtró y evaporó obteniéndose el producto deseado **2(A)1** como un aceite amarillo (0,80 g, 95%). Anal. Calc. para C₆H₁₂N₃Br (206,08): C, 34,97; H, 5,87; N, 20,39%; Encontrado: C, 34,31; H, 5,98; N, 19,89%. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 3,19 (t, ³J_{H,H} = 5,6 Hz, 2H, NH₂CH₂), 4,05 (s, 3H, Imz-Me), 4,44 (t, ³J_{H,H} = 5,6 Hz, 2H, CH₂Imz), 7,27 y 7,49 (2 × s, 2 × 1H, Imz-H⁴ y H⁵), 10,33 (s, 1H, Imz-H²). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, 75 MHz): δ
- 15 36,7 (NH₂CH₂), 41,4 (Imz-Me), 52,3 (CH₂Imz), 122,3 y 122,5 (Imz-C⁴ y C⁵), 138,6 (Imz-C²). MS (ESI⁺/TOF, CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): *m/z* 126,1026 [M – Br]⁺.



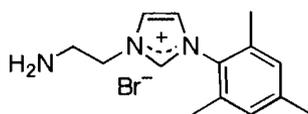
2(A)1

20 Ejemplo 8. Preparación de la sal de imidazolio **2(A)2**.

- El compuesto **2(A)2** se preparó de forma similar a la descrita para la sal **2(A)1** del Ejemplo 7, partiendo de la sal de imidazolio **1.2** descrita en el Ejemplo 2 (1,29 g, 2,9 mmol) e hidrazina (1,43 mL, 29,0 mmol), en isopropanol, a 40 °C y durante una noche.
- 25 Tras filtrar, evaporar y lavar con hexano se obtuvo la sal de imidazolio **2(A)2** como un aceite amarillo (0,87 g, 95%). Anal. Calc. para C₁₄H₂₀N₃Br·0,7H₂O (322,84): C, 52,08; H, 6,68; N, 13,02%; Encontrado: C, 51,82; H, 6,34; N, 13,24%. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 2,05 (s, 6H, Mes-*o*-Me), 2,31 (s, 3H, Mes-*p*-Me), 3,23 (t, ³J_{H,H} = 5,6 Hz, 2H, NH₂CH₂), 4,81 (t, ³J_{H,H} = 5,6 Hz, 2H, CH₂Imz), 6,97 (s, 2H, *m*-Mes), 7,11 y 7,91 (2 × t, ³J_{H,H} = 1,7 Hz, 2 ×

^1H , Imz-H^4 y H^5), 10,09 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 1,7$ Hz, 1H, Imz-H^2). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 17,8 (Mes-*p*-Me), 21,0 (Mes-*o*-Me), 40,9 (NH_2CH_2), 50,3 (CH_2Imz), 123,0 y 124,0 (Imz-C^4 y C^5), 129,7 (*m*-Mes), 130,7 (*ipso*-Mes), 134,4 (*o*-Mes), 137,9 (Imz-C^2), 141,0 (*p*-Mes). MS (ESI⁺/TOF, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{NH}_4\text{HCOO}$ 5 mM): m/z 230,1652 [$\text{M} - \text{Br}$]⁺.

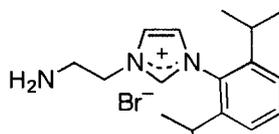
5



2(A)2

Ejemplo 9. Preparación de la sal de imidazolio 2(A)3.

- 10 El compuesto **2(A)3** se preparó de forma similar a la descrita para la sal **2(A)1** del Ejemplo 7, partiendo de la sal de imidazolio **1.3** descrita en el Ejemplo 3 (0,46 mL, 9,50 mmol) e hidrazina (0,46 mL, 9,50 mmol), en isopropanol, a 40 °C y durante una noche. Tras filtrar, evaporar y lavar con hexano se obtuvo la sal de imidazolio **2(A)2** como un aceite amarillo (0,31 g, 92%). Anal. Calc. para $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{Br}\cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$: C, 56,79; H, 7,51; N, 11,69%; Encontrado: C, 57,07; H, 7,98; N, 12,13%. RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): δ 1,17 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6,9$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2,31 (sep., $^3J_{\text{H,H}} = 6,9$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,22 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5,4$ Hz, 2H, NH_2CH_2), 4,87 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5,4$ Hz, 2H, CH_2Imz), 7,12 y 7,58 ($2 \times$ t, $^3J_{\text{H,H}} = 1,3$ Hz, $2 \times$ 1H, Imz-H^4 y H^5), 7,28 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7,9$ Hz, 2H, *m*-Ph), 7,52 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,9$ Hz, 1H, *p*-Ph), 10,51 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 1,3$ Hz, 1H, Imz-H^2). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ 24,1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24,4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28,6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 41,6 (NH_2CH_2), 51,6 (CH_2Imz), 123,2 y 123,5 (Imz-C^4 y C^5), 124,7 (*m*-Ph), 130,1 (*ipso*-Ph), 131,9 (*o*-Ph), 139,0 (Imz-C^2), 145,5 (*p*-Ph). MS (ESI⁺/TOF, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{NH}_4\text{HCOO}$ 5 mM): m/z 272,2082 [$\text{M} - \text{Br}$]⁺.
- 15
- 20



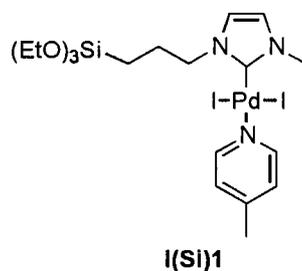
2(A)3

25

Ejemplo 10. Preparación del complejo de paladio I(Si)1.

Se pesaron en una ampolla bajo argón la sal de imidazolio **2(Si)1** descrita en el Ejemplo 4 (0,58 g, 1,6 mmol), cloruro de paladio (0,28 g, 1,6 mmol), carbonato de potasio (1,09 g,

7,9 mmol) y yoduro de sodio (1,66 g, 11,1 mmol), y se pusieron en un desecador Büchi a 10 mbar y 95 °C durante 24 h. Posteriormente, se añadieron 12 mL de 4-picolina, tratada previamente con moléculas shieves durante una noche, formándose una suspensión rojiza que se dejó agitando a 80 °C durante 24 h bajo argón. Tras evaporar la 4-picolina, se extrajo con CHCl₃, se filtró la disolución y se añadió hexano para eliminar restos de haluro de paladio. Tras filtrar y evaporar el disolvente se obtuvo el complejo **1(Si)I** como un sólido pulverulento de color amarillo (1,12 g, 96%). Anal. Calc. para C₁₉H₃₃O₃N₃I₂SiPd (739,80): C, 30,85; H, 4,50; N, 5,68%. Encontrado: C, 30,36; H, 4,40; N, 5,93%. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 0,73 (t, ³J_{H,H} = 8,0 Hz, 2H, SiCH₂), 1,21 (t, ³J_{H,H} = 7,0 Hz, 9H, CH₃CH₂O), 2,15 (m, 2H, SiCH₂CH₂), 2,35 (s, 3H, pic-Me), 3,83 (c, ³J_{H,H} = 7,0 Hz, 6H, CH₃CH₂O), 3,95 (s, 3H, Imz-Me), 4,38 (t, ³J_{H,H} = 8,0 Hz, 2H, CH₂Imz), 6,90 y 6,96 (2 x d, ³J_{H,H} = 2,0 Hz, 2 x 1H, Imz-H⁴ y H⁵), 7,09 (d, ³J_{H,H} = 5,9 Hz, 1H, *m*-pic), 8,83 (d, ³J_{H,H} = 5,9 Hz, 1H, *o*-pic). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, 75 MHz): δ 7,7 (SiCH₂), 18,4 (CH₃CH₂O), 21,1 (pic-Me), 23,1 (SiCH₂CH₂), 39,2 (Imz-Me), 53,7 (CH₂Imz), 58,6 (CH₃CH₂O), 121,7 y 123,0 (Imz-C⁴ y C⁵), 125,3 (*m*-pic), 145,6 (Imz-C²), 149,4 (*p*-pic), 153,2 (*o*-pic). IR (KBr): ν 3050-3120 (m, Csp-H st), 1618 (m, C=C st), 1542 (s, C=N st), 1420-1470 (m, arC=C st), 1080 (w, Si-O-C st), 957 (w, Si-O-C st), 806 (m, Si-C st), 687 cm⁻¹ (m, Si-O st). MS (ESI⁺/TOF, CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): *m/z* 740,9418 [M + H]⁺.



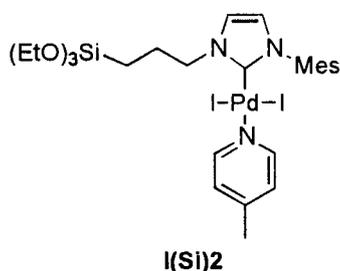
20

Ejemplo 11. Preparación del complejo de paladio **I(Si)2**.

El compuesto **I(Si)2** se preparó como se ha descrito para el complejo **I(Si)1** del Ejemplo 10, partiendo de la sal de imidazolio **2(Si)2** descrita en el Ejemplo 5 (0,57 g, 1,2 mmol), cloruro de paladio (0,21 g, 1,2 mmol), carbonato de potasio (0,83 g, 6,0 mmol) y yoduro de sodio (1,26 g, 8,4 mmol), en 12 mL de 4-picolina, a 100 °C y durante 16 h. Se obtuvo el compuesto **I(Si)2** como un sólido pulverulento de color naranja (0,99 g, 98%). Anal. Calc. para C₂₇H₄₁O₃N₃I₂SiPd (843,95): C, 38,43; H, 4,90; N, 4,98%. Encontrado: C, 38,22; H, 4,78; N, 5,36%. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 0,80 (t, ³J_{H,H} = 8,2 Hz, 2H, SiCH₂), 1,25 (t, ³J_{H,H} = 7,0 Hz, 9H, CH₃CH₂O), 2,25 (m, 2H, SiCH₂CH₂), 2,28 (s, 3H, pic-Me), 2,30 (s,

30

6H, Mes-*o*-Me), 2,34 (s, 3H, Mes-*p*-Me), 3,86 (c, $^3J_{H,H} = 7,0$ Hz, 6H, CH₃CH₂O), 4,62 (t, $^3J_{H,H} = 7,0$ Hz, 2H, CH₂Imz), 6,87 y 7,24 (2 × d, $^3J_{H,H} = 2,0$ Hz, 2 × 1H, Imz-H⁴ y H⁵), 6,97 (s, 2H, *m*-Mes), 6,98 (d, $^3J_{H,H} = 5,6$ Hz, 2H, *m*-pic), 8,53 (d, $^3J_{H,H} = 5,6$ Hz, 2H, *o*-pic). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, 75 MHz): δ 7,7 (SiCH₂), 18,4 (CH₃CH₂O), 21,0 (Mes-*p*-Me), 21,1 (pic-Me),
 5 21,7 (Mes-*o*-Me), 23,3 (SiCH₂CH₂), 55,0 (CH₂Imz), 58,6 (CH₃CH₂O), 121,3 y 136,1 (Imz-C⁴ y C⁵), 125,1 (*m*-pic), 129,4 (*m*-Mes), 135,0 (*ipso*-Mes), 139,0 (*p*-Mes), 148,4 (*o*-Mes), 149,1 (*p*-pic), 152,9 (*o*-pic). IR (KBr): ν 3070-3160 (m, arC-H st), 1618 (m, arC=C st), 1531 (s, C=N st), 1400-1480 (m, arC=C st), 1076 (w, Si-O-C st), 956 (w, Si-O-C st), 806 (m, Si-C st), 692 cm⁻¹ (m, Si-O st). MS (ESI⁺/TOF, CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): *m/z*
 10 862,0312 [M + NH₄]⁺, 845,0154 [M + H]⁺, 717,0939 [M - I]⁺.



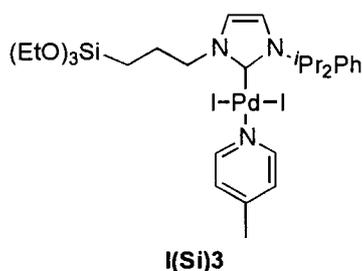
Ejemplo 12. Preparación del complejo de paladio I(Si)3.

15

El compuesto I(Si)3 se preparó de forma similar a la descrita para el complejo I(Si)1 del Ejemplo 10, partiendo de la sal de imidazolio 2(Si)3 descrita en el Ejemplo 6 (0,62 g, 1,2 mmol), cloruro de paladio (0,21 g, 1,2 mmol), carbonato de potasio (0,83 g, 6,0 mmol) y yoduro de sodio (1,28 g, 8,4 mmol), en 12 mL de 4-picolina, a 100 °C y durante 16 h. Se
 20 obtuvo el compuesto I(Si)3 como un sólido pulverulento de color naranja (0,99 g, 98%). Anal. Calc. para C₃₀H₄₇O₃N₃I₂SiPd (843,95): C, 40,67; H, 5,35; N, 4,74%. Encontrado: C, 41,03; H, 5,75; N, 5,21%. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 0,82 (d, $^3J_{H,H} = 7,9$ Hz, 2H, SiCH₂), 0,99 (d, $^3J_{H,H} = 6,9$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1,24 (t, $^3J_{H,H} = 6,9$ Hz, 9H, CH₃CH₂O), 1,38 (d, $^3J_{H,H} = 6,9$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 2,23 (m, 2H, SiCH₂CH₂), 2,27 (s, 3H, pic-Me), 3,10 (h,
 25 $^3J_{H,H} = 6,9$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 3,85 (c, $^3J_{H,H} = 6,9$ Hz, 6H, CH₃CH₂O), 4,68 (t, $^3J_{H,H} = 7,9$ Hz, 2H, CH₂Imz), 6,98 (2 × t, 3H, $^3J_{H,H} = 6,6$ Hz, $^3J_{H,H} = 2,0$ Hz, Imz-H⁴ y *o*-pic, solapados), 7,13 (d, $^3J_{H,H} = 2,0$ Hz, 1H, Imz-H⁵), 7,28 (d, $^3J_{H,H} = 7,9$ Hz, 2H, *m*-Ph), 7,46 (t, $^3J_{H,H} = 7,9$ Hz, 1H, *p*-Ph), 8,54 (d, $^3J_{H,H} = 6,6$ Hz, 2H, *o*-pic). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, 75 MHz): δ 7,7 (SiCH₂), 18,4 (CH₃CH₂O), 21,0 (pic-Me), 23,2 (SiCH₂CH₂), 23,9 (CH(CH₃)₂), 26,5
 30 (CH(CH₃)₂), 28,8 (CH(CH₃)₂), 55,4 (CH₂Imz), 58,6 (CH₃CH₂O), 120,3 y 130,3 (Imz-C⁴ y C⁵), 124,2 (*m*-Ph), 125,1 (*m*-pic), 126,7 (*p*-Ph), 134,7 (*ipso*-Ph), 147,0 (*o*-Ph), 149,1 (*p*-

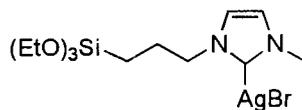
pic), 152,8 (o-pic.). IR (KBr): ν 3030-3130 (m, arC-H st), 1619 (m, arC=C st), 1503 (s, C=N st), 1400-1460 (m, arC=C st), 1077 (w, Si-O-C st), 957 (w, Si-O-C st), 804 (m, Si-C st), 692 cm^{-1} (m, Si-O st). MS (ESI⁺/TOF, CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): m/z 904,0818 [M + NH₄]⁺, 887,0560 [M + H]⁺.

5



Ejemplo 13. Preparación del complejo de plata 3(Si)1.

- 10 En una ampolla de 50 mL se pesó la sal de imidazolio **2(Si)1** descrita en el Ejemplo 4 (1,28 g, 3,5 mmol) y el óxido de plata (0,40 g, 1,7 mmol), y se hizo vacío durante 10 min. Se suspendió el sólido en 10 mL de diclorometano bajo argón y se dejó agitando la mezcla a temperatura ambiente durante 16 h en ausencia de luz. Tras filtrar para eliminar el exceso de óxido de plata, se evaporó la disolución amarilla resultante y el residuo se
- 15 lavó con hexano (2 × 15 mL), obteniéndose el producto **3(Si)1** como un sólido aceitoso de color amarillo (1,48 g, 95%), cuya estructura en disolución se corresponde con una formulación [Ag(NHC)₂][AgBr₂] que da lugar a los rotámeros *syn* y *anti* (70:30) en equilibrio. Anal. Calc. para C₂₆H₅₂N₄O₆Si₂Ag₂Br₂ (948,43): C, 32,93; H, 5,53; N, 5,91%; Encontrado: C, 32,93; H, 5,28; N, 5,93%. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): Isómero *anti*: δ 0,56
- 20 (t, ³J_{H,H} = 7,7 Hz, 4H, SiCH₂), 1,19 (t, ³J_{H,H} = 6,9 Hz, 18H, CH₃CH₂O), 1,88 (m, 4H, SiCH₂CH₂), 3,76 (s, 6H, Imz-Me), 3,78 (c, ³J_{H,H} = 6,9 Hz, 12H, CH₃CH₂O), 4,08 (t, ³J_{H,H} = 7,7 Hz, 4H, CH₂Imz), 6,91 y 6,94 (d, ³J_{H,H} = 1,5 Hz, 2H, Imz-H⁴ y H⁵). Isómero *syn*: δ 0,55
- (t, ³J_{H,H} = 7,7 Hz, 4H, SiCH₂), 1,18 (t, ³J_{H,H} = 6,9 Hz, 18H, CH₃CH₂O), 1,88 (m, 4H, SiCH₂CH₂), 3,78 (c, ³J_{H,H} = 6,9 Hz, 12H, CH₃CH₂O), 3,79 (s, 6H, Imz-Me), 4,06 (t, ³J_{H,H} =
- 25 7,7 Hz, 4H, CH₂Imz), 6,93 y 6,98 (d, ³J_{H,H} = 1,5 Hz, 2H, Imz-H⁴ y H⁵). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, 75 MHz): Isómero *anti*: δ 8,7 (SiCH₂), 18,2 (CH₃CH₂O), 25,6 (SiCH₂CH₂), 38,9 (Imz-Me), 54,1 (CH₂Imz), 58,3 (CH₃CH₂O), 121,2 y 122,1 (Imz-C⁴ y C⁵), 181,7 (Imz-C²). Isómero *syn*: δ 7,3 (SiCH₂), 18,2 (CH₃CH₂O), 25,2 (SiCH₂CH₂), 38,7 (Imz-Me), 53,9 (CH₂Imz), 58,5 (CH₃CH₂O), 121,0 y 122,0 (Imz-C⁴ y C⁵), 181,2 (Imz-C²). Coeficientes de difusión DOSY-
- 30 NMR (CDCl₃, 25 °C) en torno a 6,0 · 10⁻¹⁰ m²s⁻¹ para los dos rotámeros. MS (ESI⁺/TOF, CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): m/z 681,2542 [Ag(NHC)₂]⁺, 287,1814 [NHC + H]⁺.

**3(Si)1****Ejemplo 14. Preparación del complejo de plata 3(Si)2.**

5

El compuesto **3(Si)2** se preparó de como se describe para el complejo **3(Si)1** del Ejemplo 13, partiendo de la sal de imidazolio **2(Si)2** descrita en el Ejemplo 5 (2,69 g, 5,7 mmol) y óxido de plata (0,66 g, 2,8 mmol). El complejo **3(Si)2** se obtuvo como un sólido aceitoso de color amarillo (3,07 g, 98%), cuya estructura en disolución se corresponde con una formulación $[\text{Ag}(\text{NHC})_2][\text{AgBr}_2]$ que da lugar a los rotámeros *syn* y *anti* (70:30) en equilibrio. Anal. Calc. para $\text{C}_{42}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_6\text{Si}_2\text{Ag}_2\text{Br}_2 \cdot 0,7\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1207,69): C, 42,17; H, 5,75; N, 4,81%; Encontrado: C, 41,83; H, 5,16; N, 5,27%. RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): Isómeros *anti* y *syn*: δ 0,57 (m, 8H, SiCH_2), 1,21 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,0$ Hz, 36H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 1,79 (m, 8H, SiCH_2CH_2), 1,93 (s, 24H, *Mes-o-Me*), 2,29 (s, 12H, *Mes-p-Me*), 3,79 (c, $^3J_{\text{H,H}} = 7,0$ Hz, 24H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 4,18 (m, 8H, CH_2Imz), 6,89 y 7,18 (2 \times d, $^3J_{\text{H,H}} = 1,5$ Hz, 2 \times 4H, Imz-H^4 y H^5), 6,91 (s, 8H, *m-Mes*). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 75 MHz): Isómero *anti*: δ 8,5 (SiCH_2), 17,7 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 21,0 (*Mes-p-Me*), 25,7 (SiCH_2CH_2), 29,1 (*Mes-o-Me*), 53,7 (CH_2Imz), 58,1 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 121,6 y 123,9 (Imz-C^4 y C^5), 129,4 (*m-Mes*), 134,6 (*o-Mes*), 135,3 (*ipso-Mes*), 139,1 (*p-Mes*). Isómero *syn*: δ 7,3 (SiCH_2), 18,3 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 21,0 (*Mes-p-Me*), 25,3 (SiCH_2CH_2), 29,1 (*Mes-o-Me*), 54,0 (CH_2Imz), 58,5 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 120,9 y 122,5 (Imz-C^4 y C^5), 129,1 (*m-Mes*), 134,7 (*o-Mes*), 135,6 (*ipso-Mes*), 139,3 (*p-Mes*). Coeficientes de difusión DOSY-NMR (CDCl_3 , 25 °C) en torno a $5,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para los dos rotámeros. MS (ESI $^+$ /TOF, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{NH}_4\text{HCOO}$ 5 mM): m/z 889,3779 $[\text{Ag}(\text{NHC})_2]^+$.

**3(Si)2**

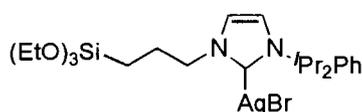
25

Ejemplo 15. Preparación del complejo de plata 3(Si)3.

El compuesto **3(Si)3** se preparó de como se describe para el complejo **3(Si)1** del Ejemplo 13, partiendo de la sal de imidazolio **2(Si)3** descrita en el Ejemplo 6 (2,50 g, 5,2 mmol) y

30

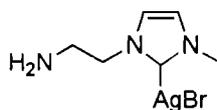
óxido de plata (0,60 g, 2,6 mmol). El complejo **3(Si)3** se obtuvo como un sólido aceitoso de color amarillo (3,14 g, 98%), cuya estructura en disolución se corresponde con una formulación $[\text{Ag}(\text{NHC})_2][\text{AgBr}_2]$ que da lugar a los rotámeros *syn* y *anti* (70:30) en equilibrio. Anal. Calc. para $\text{C}_{48}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{O}_6\text{Si}_2\text{Ag}_2\text{Br}_2$ (1240,89): C, 46,46; H, 6,50; N, 4,51%;
 5 Encontrado: C, 46,84; H, 6,88; N, 5,01%. RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): Isómeros *anti* y *syn*:
 δ 0,67 (m, 8H, SiCH_2), 1,15 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6,6$ Hz, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,20 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6,6$ Hz,
 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1,21 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,0$ Hz, 36H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 2,03 (m, 8H, SiCH_2CH_2), 2,36
 (sep., $^3J_{\text{H,H}} = 6,6$ Hz, 8H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3,85 (c, $^3J_{\text{H,H}} = 7,0$ Hz, 24H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 4,33 (m, 8H,
 10 CH_2Imz), 7,00 y 7,20 (2 \times d, $^3J_{\text{H,H}} = 1,7$ Hz, 2 \times 4H, Imz-H^4 y H^5), 7,22 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7,7$ Hz,
 8H, *m*-Ph), 7,47 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,7$ Hz, 4H, *p*-Ph). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 75 MHz): Isómero *anti*:
 δ 7,5 (SiCH_2), 18,3 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 24,3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25,4 (SiCH_2CH_2), 28,1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 54,1
 (CH_2Imz), 58,6 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 121,5 y 123,7 (Imz-C^4 y C^5), 124,2 (*p*-Ph), 129,7 (*m*-Ph),
 145,6 (*o*-Ph), 145,9 (*ipso*-Ph). Isómero *syn*: δ 7,3 (SiCH_2), 18,3 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 24,5
 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25,2 (SiCH_2CH_2), 28,3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 53,7 (CH_2Imz), 58,5 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 121,5 y
 15 123,7 (Imz-C^4 y C^5), 125,7 (*p*-Ph), 130,5 (*m*-Ph), 145,6 (*o*-Ph), 145,9 (*ipso*-Ph).
 Coeficientes de difusión DOSY-NMR (CDCl_3 , 25 °C) en torno a $5,7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para los
 dos rotámeros. MS (ESI $^+$ /TOF, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{NH}_4\text{HCOO}$ 5 mM): m/z 973,4667
 $[\text{Ag}(\text{NHC})_2]^+$.

**3(Si)3**

20

Ejemplo 16. Preparación del complejo de plata **3(A)1**.

El compuesto **3(A)1** se preparó de forma similar a la descrita para el complejo **3(Si)1** del
 25 Ejemplo 13, partiendo de la sal de imidazolio **2(A)1** descrita en el Ejemplo 7 (0,80 g, 3,7
 mmol) y óxido de plata (0,43 g, 1,9 mmol). El complejo **3(A)1** se obtuvo como un sólido
 aceitoso de color amarillo (1,03 g, 88%). Anal. Calc. para $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{AgBr} \cdot 0,1\text{C}_6\text{H}_{14}$ (321,56):
 C, 24,65; H, 3,89; N, 13,07%; Encontrado: C, 24,95; H, 4,09; N, 13,25%. RMN ^1H (CDCl_3 ,
 300 MHz): δ 3,09 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5,5$ Hz, 2H, NH_2CH_2), 3,83 (s, 3H, Imz-Me), 4,14 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5,5$
 30 Hz, 2H, CH_2Imz), 6,96 y 7,05 (2 \times d, $^3J_{\text{H,H}} = 1,8$ Hz, 2 \times 1H, Imz-H^4 y H^5). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
 (CDCl_3 , 75 MHz): δ 38,8 (Imz-Me), 42,9 (NH_2CH_2), 54,7 (CH_2Imz), 121,6 y 122,1 (Imz-C^4 y
 C^5), 180,8 (Imz-C^2). MS (ESI $^+$ /TOF, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{NH}_4\text{HCOO}$ 5 mM): m/z 287,1763 $[\text{M} -$
 $\text{Br} + 3\text{H}_2\text{O}]^+$.



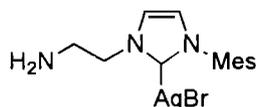
3(A)1

Ejemplo 17. Preparación del complejo de plata 3(A)2.

5

El compuesto **3(A)2** se preparó de forma similar a la descrita para el complejo **3(Si)1** del Ejemplo 13, partiendo de la sal de imidazolio **2(A)2** descrita en el Ejemplo 8 (3,20 g, 10,0 mmol) y óxido de plata (1,18 g, 5,1 mmol). El complejo **3(A)2** se obtuvo como un sólido aceitoso de color amarillo (3,60 g, 86%). Anal. Calc. para $C_{14}H_{19}N_3AgBr \cdot 0,15(C_6H_{14})$ (430,02): C, 41,61; H, 4,95; N, 9,77%; Encontrado: C, 42,07; H, 4,91; N, 10,29%. RMN 1H (CDCl₃, 300 MHz): δ 1,93 (s, 6H, Mes-*o*-Me), 2,31 (s, 3H, Mes-*p*-Me), 3,15 (t, $^3J_{H,H} = 5,6$ Hz, 2H, NH₂CH₂), 4,25 (t, $^3J_{H,H} = 5,6$ Hz, 2H, CH₂Imz), 6,91 y 7,28 (2 × d, $^3J_{H,H} = 1,7$ Hz, 2 × 1H, Imz-H⁴ y H⁵), 6,92 (s, 2H, *m*-Mes). RMN $^{13}C\{^1H\}$ (CDCl₃, 75 MHz): δ 17,7 (Mes-*p*-Me), 21,1 (Mes-*o*-Me), 43,1 (CH₂Imz), 55,0 (NH₂CH₂), 121,4 y 122,6 (Imz-C⁴ y C⁵), 129,4 (*m*-Mes), 135,3 (*ipso*-Mes), 134,6 (*o*-Mes), 139,6 (*p*-Mes), 180,2 (Imz-C²). MS (ESI⁺/TOF CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): m/z 230.1656 [M – AgBr + H]⁺.

15



3(A)2

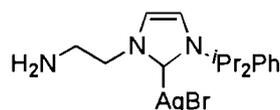
Ejemplo 18. Preparación del complejo de plata 3(A)3.

El compuesto **3(A)3** se preparó de forma similar a la descrita para el complejo **3(Si)1** del Ejemplo 13, partiendo de la sal de imidazolio **2(A)3** descrita en el Ejemplo 9 (3,60 g, 10,3 mmol) y óxido de plata (1,18 g, 5,1 mmol). El complejo **3(A)3** se obtuvo como un sólido aceitoso de color amarillo (4,30 g, 90%). Anal. Calc. para $C_{17}H_{25}N_3AgBr \cdot 0,25(C_6H_{14})$ (480,72): C, 46,22; H, 5,98; N, 8,74%; Encontrado: C, 46,75; H, 5,72; N, 8,53%. RMN 1H (CDCl₃, 300 MHz): δ 1,11 (d, $^3J_{H,H} = 6,9$ Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1,18 (d, $^3J_{H,H} = 6,9$ Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 2,32 (sep., $^3J_{H,H} = 6,9$ Hz, 2H, (CH₃)₂CH), 3,17 (t, $^3J_{H,H} = 5,8$ Hz, 2H, NH₂CH₂), 4,26 (t, $^3J_{H,H} = 5,8$ Hz, 2H, CH₂Imz), 6,98 y 7,31 (2 × d, $^3J_{H,H} = 1,5$ Hz, 2 × 1H, Imz-H⁴ y H⁵), 7,23 (d, $^3J_{H,H} = 7,7$ Hz, 2H, *m*-Ph), 7,45 (t, $^3J_{H,H} = 7,7$ Hz, 1H, *p*-Ph). RMN $^{13}C\{^1H\}$

30

(CDCl₃, 75 MHz): δ 24,3 (CH(CH₃)₂), 24,6 (CH(CH₃)₂), 28,3 (CH(CH₃)₂), 43,2 (NH₂CH₂), 55,0 (CH₂Imz), 121,2 y 123,9 (Imz-C⁴ y C⁵), 124,3 (*m*-Ph), 130,5 (*ipso*-Ph), 134,6 (*o*-Ph), 145,6 (*p*-Ph), 182,8 (Imz-C²). MS (ESI⁺/TOF, CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): *m/z* 272,2139 [M – AgBr + H]⁺.

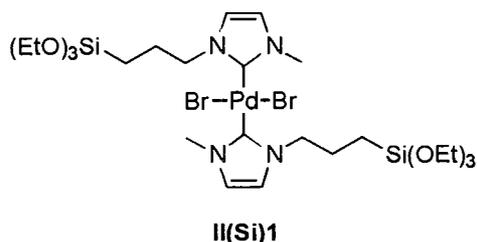
5



3(A)3

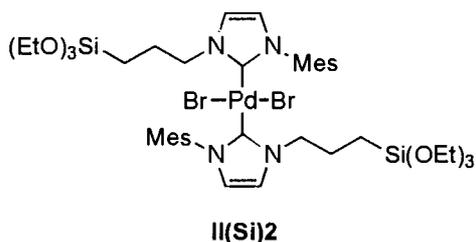
Ejemplo 19. Preparación del complejo de paladio II(Si)1.

- 10 En una ampolla de 50 mL se pesaron el carbeno de plata **3(Si)1** descrito en el Ejemplo 13 (0,39 g, 0,87 mmol) y PdBr₂(COD) (0,16 g, 0,43 mmol; COD = 1,5-ciclooctadieno). Después de someter los sólidos a vacío durante 5 min, se disolvió el sólido bajo argón en 10 mL de diclorometano y la disolución naranja resultante se dejó agitando a temperatura ambiente durante 1 h. Se filtró la mezcla para separar el haluro de plata que se forma
- 15 como producto secundario, se evaporó la disolución amarilla resultante y se lavó con hexano (2 × 15 mL), obteniéndose el producto **II(Si)1** como un sólido pulverulento de color amarillo (0,65 g, 89%), cuya estructura en disolución se corresponde con la presencia de los rotámeros *trans-syn* y *trans-anti* (50:50) en equilibrio. Anal. Calc. para C₂₆H₅₂N₄O₆Si₂PdBr₂ (839,11): C, 37,22; H 6,25; N 6,68%; Encontrado: C, 36,97; H, 6,07;
- 20 N, 6,79%. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): Isómero *anti*: δ 0,72 (m, 4H, SiCH₂), 1,20 (t, ³J_{H,H} = 6,9 Hz, 18H, CH₃CH₂O), 2,20 (m, 4H, SiCH₂CH₂), 3,81 (c, ³J_{H,H} = 6,9 Hz, 12H, CH₃CH₂O), 4,06 (s, 6H, Imz-Me), 4,44 (m, 4H, CH₂Imz), 6,79 y 6,88 (2 × d, ³J_{H,H} = 1,7 Hz, 2 × 2H, Imz-H⁴ y H⁵). Isómero *syn*: δ 0,72 (m, 4H, SiCH₂), 1,20 (t, ³J_{H,H} = 6,9 Hz, 18H, CH₃CH₂O), 2,20 (m, 4H, SiCH₂CH₂), 3,81 (c, ³J_{H,H} = 6,9 Hz, 12H, CH₃CH₂O), 4,03 (s, 6H, Imz-Me),
- 25 4,44 (m, 4H, CH₂Imz), 6,79 y 6,86 (2 × d, ³J_{H,H} = 1,7 Hz, 2 × 2H, Imz-H⁴ y H⁵). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, 75 MHz): Isómero *anti*: δ 7,7 (SiCH₂), 18,3 (CH₃CH₂O), 24,4 (SiCH₂CH₂), 37,9 (Imz-Me), 53,1 (CH₂Imz), 58,6 (CH₃CH₂O), 121,1 y 121,8 (Imz-C⁴ y C⁵), 169,2 (Imz-C⁴). Isómero *syn*: δ 7,5 (SiCH₂), 18,3 (CH₃CH₂O), 24,3 (SiCH₂CH₂), 37,9 (Imz-Me), 52,8 (CH₂Imz), 58,5 (CH₃CH₂O), 121,0 y 121,7 (Imz-C⁴ y C⁵), 169,2 (Imz-C²). IR (KBr): ν 3080-
- 30 3150 (m, arC-H st), 1525 (s, C=N st), 1380-1480 (m, arC=C st), 1080 (w, Si-O-C st), 960 (w, Si-O-C st), 720-790 (m, Si-C st), 690 cm⁻¹ (m, Si-O st). MS (ESI⁺/TOF, CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): *m/z* 856,1157 [M + NH₄]⁺, 759,1635 [M – Br]⁺.



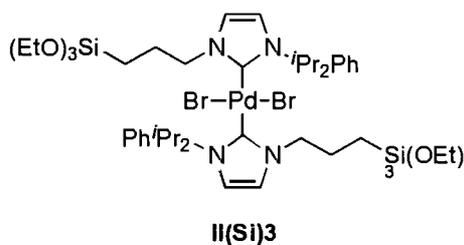
Ejemplo 20. Preparación del complejo de paladio II(Si)2.

- 5 El compuesto **II(Si)2** se preparó del mismo modo que el compuesto **II(Si)1** del Ejemplo 19, partiendo del carbeno de plata **3(Si)2** descrito en el Ejemplo 14 (0,45 g, 0,81 mmol) y de PdBr₂(COD) (0,15 g, 0,41 mmol). El complejo **II(Si)2** se obtuvo como un sólido pulverulento de color amarillo (0,83 g, 97%), cuya estructura en disolución se corresponde con la presencia de los rotámeros *trans-syn* y *trans-anti* (56:44) en equilibrio.
- 10 Anal. Calc. C₄₂H₆₈N₄O₆Si₂PdBr₂ (1047,41): C, 48,16; H, 6,54; N, 5,35%; Encontrado: C, 48,41; H, 6,44; N, 5,41%. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): Isómero *anti*: δ 0,47 (m, 4H, SiCH₂), 1,20 (m, 18H, CH₃CH₂O), 1,89 (m, 4H, SiCH₂CH₂), 2,22 (s, 12H, Mes-*o*-Me), 2,33 (s, 6H, Mes-*p*-Me), 3,83 (m, 12H, CH₃CH₂O), 4,17 (m, 4H, CH₂Imz), 6,70 y 6,98 (2 × d, ³J_{H,H} = 1,5 Hz, 2 × 2H, Imz-H⁴ y H⁵), 6,94 (s, 4H, *m*-Mes). Isómero *syn*: δ 0,73 (m, 4H, SiCH₂), 1,23
- 15 (m, 18H, CH₃CH₂O), 1,89 (m, 4H, SiCH₂CH₂), 1,91 (s, 12H, Mes-*o*-Me), 2,43 (s, 6H, Mes-*p*-Me), 3,81 (m, 12H, CH₃CH₂O), 4,61 (m, 4H, CH₂Imz), 6,63 y 6,93 (2 × d, ³J_{H,H} = 1,5 Hz, 2 × 2H, Imz-H⁴ y H⁵), 6,81 (s, 4H, *m*-Mes). RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, 75 MHz): Isómero *anti*: δ 7,1 (SiCH₂), 18,4 (CH₃CH₂O), 19,4 (Mes-*p*-Me), 23,9 (SiCH₂CH₂), 29,7 (Mes-*o*-Me), 53,1 (CH₂Imz), 58,4 (CH₃CH₂O), 120,8 y 122,7 (Imz-C⁴ y C⁵), 128,8 (*m*-Mes), 136,0 (*ipso*-
- 20 Mes), 136,6 (*o*-Mes), 138,2 (*p*-Me), 169,7 (Imz-C²). Isómero *syn*: δ 7,5 (SiCH₂), 19,8 (CH₃CH₂O), 21,0 (Mes-*p*-Me), 24,3 (SiCH₂CH₂), 29,3 (Mes-*o*-Me), 53,7 (CH₂Imz), 58,4 (CH₃CH₂O), 121,1 y 122,7 (Imz-C⁴ y C⁵), 128,7 (*m*-Mes), 135,5 (*ipso*-Mes), 135,9 (*o*-Mes), 137,4 (*p*-Mes), 169,6 (Imz-C²). IR (KBr): ν 3080-3170 (m, arC-H st), 1620 (m, arC=C st), 1590 (s, C=N st), 1380-1450 (m, arC=C st), 1072 (w, Si-O-C st), 943 (w, Si-O-C st), 722-
- 25 800 (m, Si-C st), 703 cm⁻¹ (m, Si-O st). MS (ESI⁺/TOF, CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): *m/z* 1064,2414 [M + NH₄]⁺.



Ejemplo 21. Preparación del complejo de paladio II(Si)3.

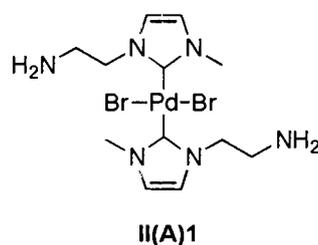
- 5 El compuesto **II(Si)3** se preparó como se ha descrito para el compuesto **II(Si)1** del Ejemplo 19, partiendo del carbeno de plata **3(Si)3** descrito en el Ejemplo 15 (0,44 g, 0,70 mmol) y de PdBr₂(COD) (0,13 g, 0,35 mmol). El complejo **II(Si)3** se obtuvo como un sólido pulverulento de color amarillo (0,75 g, 95%), cuya estructura en disolución se corresponde con la presencia de los rotámeros *trans-syn* y *trans-anti* (60:40) en equilibrio.
- 10 Anal. Calc. C₄₈H₈₀N₄O₆Si₂PdBr₂ (1131,57): C, 50,95; H, 7,13; N, 4,95%; Encontrado: C, 50,86; H 6,63; N 5,07%. RMN ¹H (DMSO-d⁶, 300 MHz): Isómero *anti*: δ 0,49 (m, 4H, SiCH₂), 1,13 (m, 42H, CH(CH₃)₂, CH₃CH₂O), 1,89 (m, 4H, SiCH₂CH₂), 2,45 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 3,72 (m, 12H, CH₃CH₂O), 4,07 (m, 4H, CH₂Imz), 7,15-7,80 (m, 10H, Imz-H⁴ y H⁵, *p*-Ph, *m*-Ph). Isómero *syn*: δ 0,58 (m, 4H, SiCH₂), 1,13 (m, 42H, CH(CH₃)₂, CH₃CH₂O),
- 15 1,89 (m, 4H, SiCH₂CH₂), 2,45 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 3,72 (m, 12H, CH₃CH₂O), 4,20 (m, 4H, CH₂Imz), 7,15-7,80 (m, 10H, Imz-H⁴ y H⁵, *p*-Ph, *m*-Ph). RMN ¹³C{¹H} (DMSO-d⁶, 75 MHz): δ 8,7 (SiCH₂), 14,6 (CH₃CH₂O), 23,1 (SiCH₂CH₂), 23,6 (CH(CH₃)₂), 27,3 (CH(CH₃)₂), 52,6 (CH₂Imz), 57,4 (CH₃CH₂O), 121,1 y 122,2 (Imz-C⁴ y C⁵), 123,4 (*p*-Ph), 129,6 (*m*-Ph), 134,1 (*ipso*-Ph), 144,4 (*o*-Ph). IR (KBr): ν 3030-3120 (m, arC-H st), 1625 (m, arC=C st),
- 20 1512 (s, C=N st), 1330-1500 (m, arC=C st), 1123 (w, Si-O-C st), 946 (w, Si-O-C st), 700-800 (m, Si-C st), 685 cm⁻¹ (m, Si-O st). MS (ESI⁺/TOF, CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): *m/z* 899,3888 [M - 4EtOH - Br + MeOH], 856,1127 [M - 5EtOH - Br + NH₄OH]⁺, 776,1865 [M - 6EtOH - Br]⁺.



25

Ejemplo 22. Preparación del complejo de paladio II(A)1.

El compuesto **II(A)1** se preparó como se ha descrito para el compuesto **II(Si)1** del Ejemplo 19, partiendo del carbeno de plata **3(A)1** descrito en el Ejemplo 16 (1,00 g, 3,2 mmol) y de PdBr₂(COD) (0,60 g, 1,6 mmol). El complejo **II(A)1** se obtuvo como un sólido amarillo aceitoso (0,70 g, 85%), cuya caracterización por RMN requirió su transformación en la sal de amonio, **[II(A)1]²⁺**, por tratamiento con un exceso de NH₄Cl y cuya estructura en disolución se corresponde con la presencia de los rotámeros *trans-syn* y *trans-anti* (30:70) en equilibrio. Anal. Calc. C₁₂H₂₂N₆PdBr₂ (516,57): C, 27,90; H, 4,29; N, 16,27%; Encontrado: C, 28,10; H 4,76; N, 16,05 %. RMN ¹H (DMSO-d⁶, 300 MHz, **[II(A)1]²⁺**): Isómero *anti*: δ 2,88 (t, ³J_{H,H} = 5,6 Hz, 4H, CH₂Imz), 3,83 (s, 6H, Imz-Me), 4,08 (t, ³J_{H,H} = 5,6 Hz, 4H, NH₂CH₂), 7,67 y 7,70 (2 × s, 2 × 2H, Imz-H⁴ y H⁵). Isómero *syn*: δ 2,88 (t, ³J_{H,H} = 5,6 Hz, 4H, CH₂Imz), 3,74 (s, 6H, Imz-Me), 4,24 (t, ³J_{H,H} = 5,6 Hz, 4H, NH₂CH₂), 7,40 y 7,43 (2 × s, 2 × 2H, Imz-H⁴ y H⁵). RMN ¹³C{¹H} (DMSO-d⁶, 75 MHz, **[II(A)1]²⁺**): Isómero *anti*: δ 37,6 (Imz-Me), 40,8 (CH₂Imz), 51,5 (NH₂CH₂), 122,0 y 122,8 (Imz-C⁴ y C⁵), 177,8 (Imz-C²). gHMBC-¹H, ¹⁵N} (CDCl₃, 293K): δ -190 (N_{Imz}), -198 (N_{Imz}), -345 (NH₂). MS (ESI⁺/TOF, CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): *m/z* 453,1629 [M - HBr + NH₄]⁺, 436,1562 [M - Br]⁺, 355,0865 [M - HBr - Br]⁺.



20

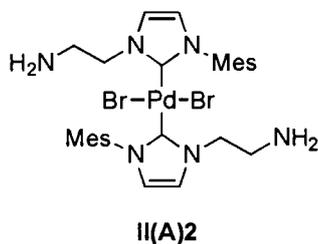
Ejemplo 23. Preparación del complejo de paladio **II(A)2**.

El compuesto **II(A)2** se preparó como se ha descrito para el compuesto **II(Si)1** del Ejemplo 19, partiendo del carbeno de plata **3(A)2** descrito en el Ejemplo 17 (0,50 g, 1,2 mmol) y de PdBr₂(COD) (0,22 g, 0,60 mmol). El complejo **II(A)2** se obtuvo como un sólido amarillo aceitoso (0,38 g, 88%), cuya caracterización por RMN requirió su transformación en la sal de amonio, **[II(A)2]²⁺**, por tratamiento con un exceso de NH₄Cl y cuya estructura en disolución se corresponde con la presencia de los rotámeros *trans-syn* y *trans-anti* (20:80) en equilibrio. Anal. Calc. C₂₈H₃₈N₆PdBr₂ (724,87): C, 46,39; H, 5,28; N, 11,59%; Encontrado: C, 46,44; H, 5,78; N, 11,59%. RMN ¹H (DMSO-d⁶, 300 MHz, **[II(A)2]²⁺**): Isómero *anti*: δ 1,85 (s, 12H, Mes-*o*-Me), 2,32 (s, 6H, Mes-*p*-Me), 2,93 (t, ³J_{H,H} = 5,8 Hz,

30

4H, CH₂Imz), 4,12 (t, ³J_{H,H} = 5,8 Hz, 4H, NH₂CH₂), 7,02 (s, 4H, *m*-Mes), 7,44 y 7,67 (2 × d, ³J_{H,H} = 1,8 Hz, 2 × 2H, Imz-H⁴ y H⁵). Isómero *syn*: δ 1,91 (s, 12H, Mes-*o*-Me), 2,36 (s, 6H, Mes-*p*-Me), 2,96 (t, ³J_{H,H} = 5,8 Hz, 4H, CH₂Imz), 4,19 (t, ³J_{H,H} = 5,8 Hz, 4H, NH₂CH₂), 6,92 (s, 4H, *m*-Mes), 7,36 y 7,62 (2 × d, ³J_{H,H} = 1,7 Hz, 2 × 2H, Imz-H⁴ y H⁵). RMN ¹³C{¹H} (DMSO-d⁶, 75 MHz, [II(A)2]²⁺): Isómero *anti*: δ 16,7 (Mes-*p*-Me), 20,1 (Mes-*o*-Me), 43,4 (CH₂Imz), 53,6 (NH₂CH₂), 121,9 y 122,5 (Imz-C⁴ y C⁵), 128,4 (*m*-Mes), 128,7 (*ipso*-Mes), 134,0 (*o*-Mes), 137,9 (*p*-Mes), 171,5 (Imz-C²). gHMBC-¹H, ¹⁵N} (CDCl₃, 293K): δ -191 (N_{Imz}), -192 (N_{Imz}), -368 (NH₂). MS (ESI⁺/TOF, CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): *m/z* 644,9697 [M - Br]⁺, 563,2124 [M - Br - HBr]⁺.

10



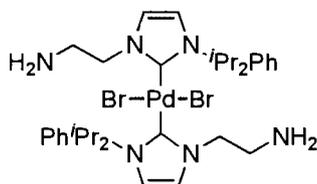
Ejemplo 24. Preparación del complejo de paladio II(A)3.

15 El compuesto II(A)3 se preparó como se ha descrito para el compuesto II(Si)1 del Ejemplo 19, partiendo del carbeno de plata 3(A)3 descrito en el Ejemplo 18 (0,50 g, 0,85 mmol) y de PdBr₂(COD) (0,16 g, 0,42 mmol). El complejo II(A)3 se obtuvo como un sólido amarillo aceitoso (0,58 g, 84%), cuya caracterización por RMN requirió su transformación en la sal de amonio, [II(A)3]²⁺, por tratamiento con un exceso de NH₄Cl y cuya estructura en disolución se corresponde con la presencia de los rotámeros *trans-syn* y *trans-anti* (25:75) en equilibrio. Anal. Calc. C₃₄H₅₀N₆PdBr₂ (809,03): C, 50,48; H, 6,23; N, 10,39%; Encontrado: C, 50,07; H, 5,98; N, 10,13%. ¹H NMR (DMSO-d⁶, 300 MHz, [II(A)3]²⁺): Isómero *anti*: δ 1,07 (d, ³J_{H,H} = 6,9 Hz, 24H, CH(CH₃)₂), 2,26 (sep., ³J_{H,H} = 6,9 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 2,89 (m, 4H, CH₂Imz), 4,08 (m, 4H, NH₂CH₂), 7,32 (d, ³J_{H,H} = 7,9 Hz, 4H, *m*-Ph), 7,49 (t, ³J_{H,H} = 7,9 Hz, 2H, *p*-Ph), 7,61 y 7,71 (2 × d, ³J_{H,H} = 1,6 Hz, 2 × 2H, Imz-H⁴ y H⁵). Isómero *syn*: δ 1,12 (d, ³J_{H,H} = 6,9 Hz, 24H, CH(CH₃)₂), 2,26 (sep., ³J_{H,H} = 6,9 Hz, 4H, CH(CH₃)₂), 2,99 (m, 4H, CH₂Imz), 4,22 (m, 4H, NH₂CH₂), 7,32 (d, ³J_{H,H} = 7,7 Hz, 4H, *m*-Ph), 7,45 (t, ³J_{H,H} = 7,7 Hz, 2H, *p*-Ph), 7,59 y 7,67 (2 × d, ³J_{H,H} = 1,5 Hz, 2 × 2H, Imz-H⁴ y H⁵). ¹³C{¹H} NMR (DMSO-d⁶, 75 MHz, [II(A)3]²⁺): Isómero *anti*: δ 23,3 (CH(CH₃)₂), 23,6 CH(CH₃)₂), 27,2 (CH(CH₃)₂), 42,5 (CH₂Imz), 53,5 (NH₂CH₂), 121,9 y 123,9 (Imz-C⁴ y C⁵), 123,4 (*m*-Ph), 129,5 (*ipso*-Ph), 134,5 (*o*-Ph), 144,9 (*p*-Ph), 181,3 (Imz-C²). gHMBC-¹H,

25

30

^{15}N] (CDCl_3 , 293K): δ -187 (N_{Imz}), -205 (N_{Imz}), -377 (NH_2). MS (ESI⁺/TOF, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{NH}_4\text{HCOO}$ 5 mM): m/z 837,3255 [$\text{M} - \text{Br} + \text{HCOOH} + \text{HCOONH}_4$]⁺, 755,4001 [$\text{M} - 2\text{HBr} + 2\text{HCOOH} + \text{NH}_4$]⁺.



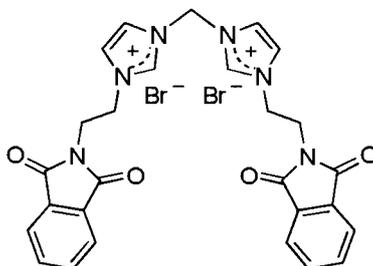
II(A)3

5

Ejemplo 25. Preparación de la sal de imidazolio 4.4.

En una ampolla de 25 mL se colocó el bis(imidazolil)metano de partida (0,26 g, 1,7 mmol) y la N-(2-bromoetil)ftalimida (1,11 g, 4,4 mmol). Después de someter los sólidos a vacío durante 5 min, se disolvieron en 5 mL de CH_3CN seco y se calentó la disolución resultante a 120 °C durante 48 h. Tras filtrar y secar el sólido, se obtuvo la sal **4.4** como un sólido pulverulento de color blanco (1,05 g, 91%). Anál. Calc. para $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_4\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (692,36): C, 46,84; H, 4,08; N, 12,14%; Encontrado: C, 47,03; H, 4,01; N, 12,03%. RMN ^1H (DMSO-d_6 , 300 MHz): δ 3,99 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 4,6$ Hz, 4H, CH_2ftal), 4,53 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 4,6$ Hz, 4H, CH_2Imz), 6,71 (s, 2H, CH_2), 7,82 (s, 8H, *o*-ftal, *m*-ftal), 7,92 y 8,02 (2 × s, 2 × 2H, Imz- H^4 y H^5), 9,56 (s, 2H, Imz- H^2). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DMSO-d_6 , 75 MHz): δ 37,4 (CH_2ftal), 47,9 (CH_2Imz), 57,8 (CH_2), 121,5 y 123,4 (Imz- C^4 y C^5), 122,7 (*o*-ftal), 131,0 (*ipso*-ftal), 134,1 (*m*-ftal), 137,6 (Imz- C^2), 167,2 (C=O). MS (ESI⁺/TOF, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{NH}_4\text{HCOO}$ 5 mM): m/z 495,1763 [$\text{M} - \text{HBr} - \text{Br}$]⁺.

20

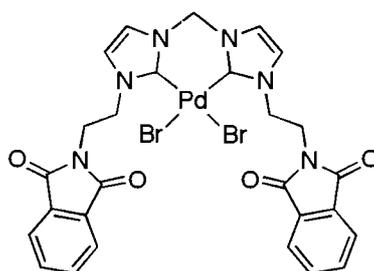


4.4

Ejemplo 26. Preparación del complejo quelato de paladio 5.4.

25

En una ampolla de 15 mL con tapa roscada se pesó la sal de bisimidazolio **4.4** descrita en el Ejemplo 25 (0,50 g, 0,76 mmol) y se disolvió en 1 mL de DMSO, sobre esa disolución se añadió un equivalente de acetato de paladio (0,17 g, 0,76 mmol). La suspensión resultante se calentó a 50 °C con agitación durante 2 h. Tras estas 2 h, se subió progresivamente la temperatura hasta 110 °C a lo largo de 3 h. La disolución rojiza resultante se pasó a través de una columna de celite de unos 2,0 cm de altura y 1,5 cm de diámetro. Tras evaporar el DMSO y secar el sólido, se obtuvo el carbeno quelato de paladio **5.4** como un sólido de color gris (0,49 g, 85%). Anál. Calc. para $C_{27}H_{22}N_6O_4PdBr_2 \cdot H_2O$ (778,74): C, 41,64; H, 3,11; N, 10,79%; Encontrado: C, 41,48; H, 3,23; N, 10,95%. RMN 1H (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ 3,80-4,10 (2 x m, 2 x 2H, CH_2 ftal), 4,11 y 5,15 (2 x m, 2 x 2H, CH_2 lmz), 6,25 (m, 2H, CH_2), 7,33 y 7,52 (2 x s, 2 x 1H, lmz- H^4 y H^5), 7,60 (s, 8H, *o*-ftal y *m*-ftal). RMN $^{13}C\{^1H\}$ (DMSO- d_6 , 75 MHz): δ 37,5 (CH_2 ftal), 48,5 (CH_2 lmz), 62,1 (CH_2), 120,8 y 121,3 (lmz- C^4 y C^5), 122,3 (*o*-ftal), 130,7 (*ipso*-ftal), 133,6 (*m*-ftal), 159,6 (lmz- C^2), 166,7 (C=O). MS (ESI $^+$ /TOF, CH_2Cl_2 /MeOH/ NH_4HCOO 5 mM): m/z 761,039 $[M + H]^+$, 697,126 $[M - HBr + NH_4]^+$, 617,086 $[M - 2HBr + NH_4]^+$.



5.4

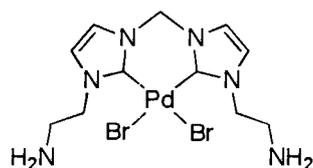
Ejemplo 27. Preparación del complejo quelato de paladio III(A)4.

20

En una ampolla de 25 mL se pesó el complejo de paladio **5.4** descrito en el Ejemplo 26 (1,00 g, 1,3 mmol) y se disolvió en 2 mL de CH_3CN seco. Sobre la suspensión formada, se añadieron 40 equivalentes de hidrazina (2,50 mL, 52,0 mmol), dando una disolución transparente. Tras una hora de reacción a temperatura ambiente, se filtró la ftalilhidracina formada, se evaporó el disolvente y se lavó con THF caliente utilizando un equipo soxhlet, obteniéndose el producto III(A)4 como un sólido beis (0,50 g, 82%). Anal. Cal. para $C_{11}H_{20}N_6OPdBr_2 \cdot H_2O$ (518,54): C, 25,48; H, 3,89; N, 16,21%; Encontrado C, 25,46; H, 4,02; N, 16,23%. RMN 1H (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ 3,03 (s ancho, 4H, CH_2 lmz), 4,23 (s ancho, 4H, NH_2CH_2), 4,70 (s ancho, 4H, NH_2), 6,34 (s, 2H, CH_2), 7,62 y 7,69 (2 x s, 2 x 1H, lmz- H^4 y H^5). RMN $^{13}C\{^1H\}$ (DMSO- d_6 , 75 MHz): δ 40,3 (CH_2 lmz), 49,3 (NH_2CH_2),

30

61,3 (CH₂), 120,6 y 122,7 (Imz-C⁴ y C⁵), 152,0 (Imz-C²). gHMBC-¹H, ¹⁵N} (DMSO-d⁶, 293K): δ -197 (N_{Imz}), -203 (N_{Imz}), -381 (NH₂). IR (KBr): ν 3393 (NH₂ st), 3030-3100 (m, arC-H st), 1590-1610 (m, arC=C st), 1530 (s, C=N st), 1395-1480 cm⁻¹ (m, arC=C st). MS (ESI⁺/TOF, CH₂Cl₂/MeOH/NH₄HCOO 5 mM): m/z 420,9814 [M - Br]⁺, 365,1714 [M - 2HBr + Na]⁺, 339,0556 [M - HBr - Br]⁺.



III(A)4

BIBLIOGRAFÍA

10

“Guideline on the Specification Limits for Residues of Metal Catalyst or Metal Reagents”, European Medicines Agency, 2008, Doc. Ref. EMEA/CHMP/SWP/4446/2000.

15

de Vries, J. G. “Palladium-Catalysed Coupling Reactions”, *Top. Organomet. Chem.* **2012**, *42*, 1-34.

Díez-González, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. “N-Heterocyclic Carbenes in Late Transition Metal Catalysis”, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612-3676.

20

Baig, R. B. N; Varma; R. S. “Magnetically retrievable catalysts for organic synthesis”, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 752-770.

25

Shylesh, S.; Schünemann, V.; Thiel, W. R. “Magnetically Separable Nanocatalysts: Bridges between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3428-3459.

30

Stevens, P. D.; Li, G.; Fan, J.; Yen, M.; Gao, Y. “Recycling of homogeneous Pd catalysts using superparamagnetic nanoparticles as novel soluble supports for Suzuki, Heck, and Sonogashira cross-coupling reactions”, *Chem. Commun.* **2005**, 4435-4437.

Zheng, Y; Stevens, P. D.; Gao, Y. “Magnetic Nanoparticles as an Orthogonal Support of Polymer Resins: Applications to Solid-Phase Suzuki Cross-Coupling Reactions”, *J. Org.*

Chem. **2006**, *71*, 537-542.

Stevens, P. D.; Li, G.; Gardimalla, H. M. R.; Yen, M.; Gao, Y. "Superparamagnetic Nanoparticle-Supported Catalysis of Suzuki Cross-Coupling Reactions", *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2085-2088.

Yang, H.; Li, G.; Ma, Z. "Magnetic core-shell-structured nanoporous organosilica microspheres for the Suzuki-Miyaura coupling of aryl chlorides: improved catalytic activity and facile catalyst recovery", *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 6639-6648.

Yang, H.; Wang, Y.; Qin, Y.; Chong, Y.; Yang, Q.; Li, G.; Zhang, L.; Li, W. "One-pot preparation of magnetic N-heterocyclic carbene-functionalized silica nanoparticles for the Suzuki-Miyaura coupling of aryl chlorides: improved activity and facile catalyst recovery", *Green Chem.* **2011**, *13*, 1352-1361.

Tyrrell, E.; Whiteman, L.; Williams, N. "The synthesis and characterisation of immobilised palladium carbene complexes and their application to heterogeneous catalysis", *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3465-3472.

Martínez-Olid, F. J.; Andrés, R.; de Jesús, E.; Flores, J. C.; Heuzé, K.; Vellutini, L. "Complejos NHC de paladio heterogeneizados y sus usos como catalizadores recuperables", *Solicitud de Patente Española* **2014** (26/06/14), P 201400505.

Harjani, J. R.; Friščić, T.; MacGillivray, L. R.; Singer, R. D. "Removal of metal ions from aqueous solutions using chelating task-specific ionic liquids", *Dalton Trans.* **2008**, 4595-4601.

Bussetto, L.; Cassani, M. C.; Femoni, C.; Macchioni, A.; Mazzoni, R.; Zuccaccia, D. "Synthesis, molecular structures and solution NMR studies of N-heterocyclic carbene-amine silver complexes", *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2579-2591.

Ballarin, B.; Busetto, L.; Cassani, M. C.; Femoni, C.; Ferrari, A. M.; Miletto, I.; Caputo, G. "Primary amino-functionalize N-heterocyclic carbene ligands as support for Au(I)··· Au(I) interactions: structural, electrochemical, spectroscopic and computational studies of the dimolecular $[\text{Au}_2(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{imMe})_2][\text{NO}_3]_2$ ", *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2445-2455.

Ohara, H., O, W. W. N.; Lough, A. J.; Morris, R. H. "Effect of chelating ring size in catalytic ketone hydrogenation: facile synthesis of ruthenium(II) precatalysts containing an N-heterocyclic carbene with a primary amine donor for ketone hydrogenation and a DFT study of mechanisms", *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8797-8808.

5

Chi, Y. S.; Lee, J. K.; Lee, S.-g; Choi, I. S. "Control of Wettability by Anion Exchange on Si/SiO₂ Surfaces", *Langmuir* **2004**, *20*, 3024-3027.

10 Trilla, M.; Pleixats, R.; Wong Chi Man; M.; Bied, C. "Organic-inorganic hybrid silica materials containing imidazolium and dihydroimidazolium salts as recyclable organocatalysts for Knoevenagel condensations", *Green Chem.* **2009**, *11*, 1815-1820.

Borja, G.; Monge-Marcet, A.; Pleixats, R.; Parella, T.; Cattoën, X.; Wong Chi Man, M. "Recyclable Hybrid Silica-Based Catalysts Derived from Pd-NHC Complexes for Suzuki, 15 Heck and Sonogashira Reactions", *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 3625-3635.

Berardi, S.; Carraro, M.; Iglesias, M.; Sartorel, A.; Scorrano, G.; Albrecht, M.; Bonchio, M. "Polyoxometalate-Based N-Heterocyclic Carbene (NHC) Complexes for Palladium-Mediated C-C Coupling and Chloroaryl Dehalogenation Catalysis", *Chem. Eur. J.* **2010**, 20 16, 10662-10666.

Kunze, K.; Nyce, G.; Guo, W. "Methods of polymerizing silanes and cyclosilanes using N-heterocyclic carbenes, metal complexes having N-heterocyclic carbene ligands, and lanthanide compounds", *PCT Int. Appl.* **2011**, PCT/US2011/046155, WO2013019208A1.

25

Díez-Barra, E.; de la Hoz, A.; Sánchez-Migallón, A.; Tejeda, J. "Phase transfer catalysis without solvent. Synthesis of bisazolyalkanes", *Heterocycles* **1992**, *34*, 1365-1373.

Organ, M. G.; O'Brien, C. J.; Kantchev, E. A. B. "Transition metal complexes of N-heterocyclic carbenes, method of preparation and use in transition metal catalyzed 30 organic transformations", *CA Appl.* **2007**, CA2556850A1).

Yang, H.; Han, X.; Li, G.; Yunwei Wang, Y. "N-Heterocyclic carbene palladium complex supported on ionic liquid-modified SBA-16: an efficient and highly recyclable catalyst for 35 the Suzuki and Heck reactions", *Green Chem.* **2009**, *11*, 1184-1193.

Polshettiwar, V.; Varma, R. S. "Pd–N-heterocyclic carbene (NHC) organic silica: synthesis and application in carbene-carbon coupling reactions", *Tetrahedron* **2008**, *64*, 4637-4643.

5 Corma, A.; González-Arellano, C.; Iglesias, M.; Pérez-Ferreras, S.; Sánchez, F.
"Heterogenized Gold(I), Gold(III), and Palladium(II) Complexes for C–C Bond Reactions",
Synlett **2007**, 1771-1774.

10 Lee, S.-M.; Yoon, H.-J.; Kim, J.-H.; Chung, W.-J.; Lee, Y.-S. "Highly active organosilane-
based N-heterocyclic carbene-palladium complex immobilized on silica particles for the
Suzuki reaction", *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 1553-1559.

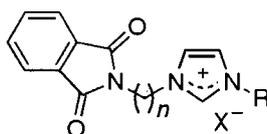
Karimi, B.; Enders, D. "New N-Heterocyclic Carbene Palladium Complex/Ionic Liquid
Matrix Immobilized on Silica: Application as Recoverable Catalyst for the Heck Reaction",
Org. Lett. **2006**, *8*, 1237-1240.

15

Wang, H. M. J.; Lin, I. J. B. "Facile Synthesis of Silver(I)-Carbene Complexes. Useful
Carbene Transfer Agents", *Organometallics* **1998**, *17*, 972-975.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Compuesto de fórmula **1** caracterizado porque tiene una estructura de sal de imidazolio N-sustituida con una alquilamina primaria protegida en forma de grupo ftalimido,

**1**

10 que comprende:

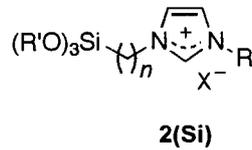
- un heterociclo imidazólico preferentemente no sustituido en su carbono en posición 2.
 - un grupo R que puede ser un grupo alquílico, arílico o alquilarílico, conteniendo entre 1 y 20 átomos de carbono, y puede estar sustituido por grupos sin protones activos como halógeno, sulfonato, carboxilato, éter, tioéter, cetona, sulfóxido, éster, amida, nitrilo.
 - un anión X^- que preferentemente puede ser un halogenuro.
 - un espaciador entre el grupo protector de la amina y el heterociclo que queda definido por una longitud de cadena de n eslabones que puede estar
- 15
- 20 comprendida entre 1 y 4 carbonos.

2. Compuesto según la reivindicación 1, caracterizado porque el grupo R es también una alquilamina primaria protegida en forma de grupo ftalimido.

25 3. Compuesto según la reivindicación 1, caracterizado porque está seleccionado entre:

- compuesto que reúne los descriptores R = metilo, $X^- = Br^-$ y $n = 2$ con el anillo imidazólico no sustituido en sus carbonos (**1.1**, descrito).
 - compuesto que reúne los descriptores R = mesitilo, $X^- = Br^-$ y $n = 2$ con el anillo imidazólico no sustituido en sus carbonos (**1.2**, descrito).
 - compuesto que reúne los descriptores R = 2,6-diisopropilfenilo, $X^- = Br^-$ y $n = 2$ con el anillo imidazólico no sustituido en sus carbonos (**1.3**, descrito).
- 30

4. Compuesto según reivindicación 1, de fórmula **2(Si)**, caracterizado porque tiene en su estructura un grupo trimetoxisililo o trietoxisililo en lugar del grupo ftalimido,



5

5. Compuesto según la reivindicación 4, caracterizado porque el grupo R es también una cadena con un grupo trimetoxisililo o trietoxisililo terminal.

6. Compuesto según la reivindicación 4, caracterizado porque está seleccionado entre:

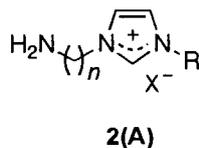
10

- compuesto que reúne los descriptores R = metilo, R'O = etóxido, X⁻ = Br⁻ y n = 3 con el anillo imidazólico no sustituido en sus carbonos (**2(Si)1**, descrito).
- compuesto que reúne los descriptores R = mesitilo, R'O = etóxido, X⁻ = Br⁻ y n = 3 con el anillo imidazólico no sustituido en sus carbonos (**2(Si)2**, descrito).
- compuesto que reúne los descriptores R = 2,6-diisopropilfenilo, R'O = etóxido, X⁻ = Br⁻ y n = 3 con el anillo imidazólico no sustituido en sus carbonos (**2(Si)3**, descrito).

15

7. Compuesto según reivindicación 1, pero de fórmula **2(A)**, caracterizado porque tiene en su estructura un grupo amina primaria en lugar del grupo ftalimido,

20



8. Compuesto según la reivindicación 7, caracterizado porque el grupo R es también una cadena con un grupo amina primaria.

25

9. Compuesto según la reivindicación 7, caracterizado porque está seleccionado entre:

- compuesto que reúne los descriptores R = metilo, X⁻ = Br⁻ y n = 2 con el anillo imidazólico no sustituido en sus carbonos (**2(A)1**, descrito).
- compuesto que reúne los descriptores R = mesitilo, X⁻ = Br⁻ y n = 2 con el anillo

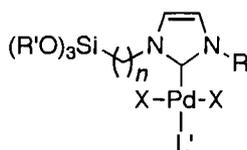
30

imidazólico no sustituido en sus carbonos (**2(A)2**, descrito).

- compuesto que reúne los descriptores R = 2,6-diisopropilfenilo, $X^- = Br^-$ y $n = 2$ con el anillo imidazólico no sustituido en sus carbonos (**2(A)3**, descrito).

5 10. Un procedimiento de síntesis de los compuestos con fórmula **2(A)**, definida en la reivindicación 7, caracterizado porque un grupo ftalimido se transforma en una amina primaria en presencia de hidracina, o mediante hidrólisis ácida o básica.

10 11. Complejo de paladio de fórmula **I(Si)** caracterizado porque tiene una estructura con un ligando carbeno N-heterocíclico (NHC) derivado de compuestos de fórmula **2(Si)**, definida en las reivindicaciones 4 y 5, un ligando monodentado L' neutro y ligandos aniónicos X,



I(Si)

15

que comprende:

- un NHC, derivado de compuestos de la fórmula indicada, preferentemente coordinado por su carbono en posición 2.
- ligandos X que pueden independientemente ser un haluro, carboxilato, hidruro, o un alquilo, alilo, arilo, alquilarilo, alcóxido, arilóxido, beta-dicetonato, tiolato sustituidos o no sustituidos
- un L' que es un ligando monodentado neutro con nitrógeno dador, preferentemente una piridina que puede estar sustituida por alquilos o haluros en cualquiera de sus carbonos

25

12. Complejo según la reivindicación 11, caracterizado porque está seleccionado entre:

- complejo que reúne los descriptores R = metilo, $R'O = etóxido$, $X^- = I^-$, $n = 3$ y $L' = 4$ -picolina con el anillo imidazólico no sustituido en sus carbonos (**I(Si)1**, descrito).
- complejo que reúne los descriptores R = mesitilo, $R'O = etóxido$, $X^- = I^-$, $n = 3$ y $L' = 4$ -picolina con el anillo imidazólico no sustituido en sus carbonos (**I(Si)2**,

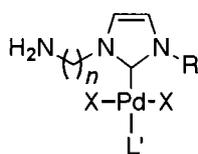
30

descrito).

- complejo que reúne los descriptores R = 2,6-diisopropilfenilo, R'O = etóxido, X⁻ = I⁻, n = 3 y L' = 4-picolina con el anillo imidazólico no sustituido en sus carbonos (**I(Si)3**, descrito).

5

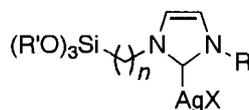
13. Complejo según la reivindicación 11, con fórmula **I(A)**, caracterizado porque tiene una estructura con un ligando NHC derivado de compuestos de fórmula **2(A)**, definida en las reivindicaciones 7 y 8.

**I(A)**

10

14. Complejo de plata de fórmula **3(Si)** caracterizado porque tiene una estructura con un ligando NHC derivado de compuestos de fórmula **2(Si)**, definida en las reivindicaciones 4 y 5,

15

**3(Si)**

que comprende:

- un NHC, derivado de compuestos de la fórmula indicada, preferentemente coordinado por su carbono en posición 2.

20

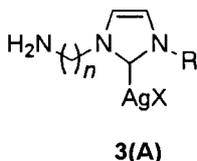
15. Complejo según la reivindicación 14, caracterizado porque está seleccionado entre:

- complejo que reúne los descriptores R = metilo, R'O = etóxido, X⁻ = Br⁻ y n = 3 con el anillo imidazólico no sustituido en sus carbonos (**3(Si)1**, descrito).
- complejo que reúne los descriptores R = mesitilo, R'O = etóxido, X⁻ = Br⁻ y n = 3 con el anillo imidazólico no sustituido en sus carbonos (**3(Si)2**, descrito).
- complejo que reúne los descriptores R = 2,6-diisopropilfenilo, R'O = etóxido, X⁻ = Br⁻ y n = 3 con el anillo imidazólico no sustituido en sus carbonos (**3(Si)3**,

25

descrito).

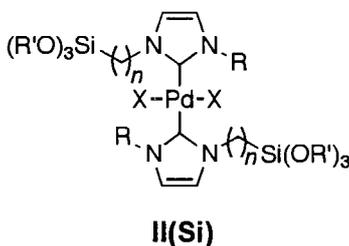
16. Complejo de plata según la reivindicación 14 y de fórmula **3(A)**, caracterizado porque tiene una estructura con un ligando NHC derivado de compuestos de fórmula **2(A)**, definida en las reivindicaciones 7 y 8.



17. Complejo según la reivindicación 16, caracterizado porque está seleccionado entre:

- complejo que reúne los descriptores R = metilo, X⁻ = Br⁻ y n = 2 con el anillo imidazólico no sustituido en sus carbonos (**3(A)1**, descrito).
- complejo que reúne los descriptores R = mesitilo, X⁻ = Br⁻ y n = 2 con el anillo imidazólico no sustituido en sus carbonos (**3(A)2**, descrito).
- complejo que reúne los descriptores R = 2,6-diisopropilfenilo, X⁻ = Br⁻ y n = 2 con el anillo imidazólico no sustituido en sus carbonos (**3(A)3**, descrito).

18. Complejo de paladio de fórmula **II(Si)** caracterizado porque tiene una estructura con dos ligandos NHC y dos ligandos X como los de los complejos mono(NHC) de paladio de la reivindicación 11.



19. Complejo según la reivindicación 18, caracterizado porque está seleccionado entre:
- complejo que reúne los descriptores R = metilo, R'O = etóxido, X⁻ = Br⁻ y n = 3 con el anillo imidazólico no sustituido en sus carbonos (**II(Si)1**, descrito).

- complejo que reúne los descriptores R = mesitilo, R'O = etóxido, X⁻ = Br⁻ y n = 3 con el anillo imidazólico no sustituido en sus carbonos (**II(Si)2**, descrito).
- complejo que reúne los descriptores R = 2,6-diisopropilfenilo, R'O = etóxido, X⁻ = Br⁻ y n = 3 con el anillo imidazólico no sustituido en sus carbonos (**II(Si)3**, descrito).

5

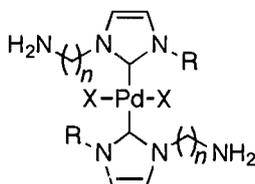
20. Un procedimiento de síntesis de los compuestos con fórmula **II(Si)**, definida en la reivindicación 18, que comprende:

- la formación, aislamiento y purificación de los complejos de plata de fórmula **2(Si)**, definida en la reivindicación 14,
- el uso de los anteriores como agentes de transferencia del ligando NHC a precursores de paladio(II) con ligandos lábiles de fórmula general [PdX₂L''₂] (L''₂ = etilendiamina, N,N,N',N'-tetrametilendiamina, 1,5-ciclooctadieno; o L'' = benzonitrilo, acetonitrilo).

10

15

21. Complejo de paladio de fórmula **II(A)** caracterizado porque tiene una estructura con dos ligandos NHC y dos ligandos X como los de los complejos mono(NHC) de paladio de la reivindicación 13.



II(A)

20

22. Complejo según la reivindicación 21, caracterizado porque está seleccionado entre:

- complejo que reúne los descriptores R = metilo, X⁻ = Br⁻ y n = 2 con el anillo imidazólico no sustituido en sus carbonos (**II(A)1**, descrito).
- complejo que reúne los descriptores R = mesitilo, X⁻ = Br⁻ y n = 2 con el anillo imidazólico no sustituido en sus carbonos (**II(A)2**, descrito).
- complejo que reúne los descriptores R = 2,6-diisopropilfenilo, X⁻ = Br⁻ y n = 2 con el anillo imidazólico no sustituido en sus carbonos (**II(A)3**, descrito).

25

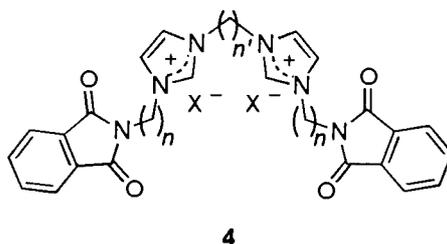
30

23. Un procedimiento de síntesis de los compuestos con fórmula **II(Si)**, definida en la

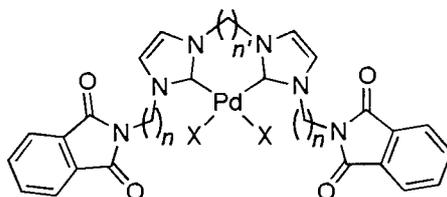
reivindicación 21, que comprende:

- la formación, aislamiento y purificación de los complejos de plata de fórmula **2(A)**, definida en la reivindicación 16.
- el uso de los anteriores como agentes de transferencia del ligando NHC a precursores de paladio(II) con ligandos lábiles de fórmula general $[PdX_2L''_2]$ (L''_2 = etilendiamina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, 1,5-ciclooctadieno; o L'' = benzonitrilo, acetonitrilo).
- la transformación en la sales de amonio, $[II(A)1]^{2+}$, por tratamiento con un exceso de NH_4Cl , para posibilitar su caracterización en disolución por RMN.

24. Compuesto según reivindicación 1, de fórmula **4**, caracterizado porque tiene una estructura de sal de bisimidazolio en la que el grupo R es una cadena alquímica que actúa de puente entre los dos heterociclos y que queda definida por una longitud de cadena de n' eslabones que puede estar comprendida entre 1 y 3 carbonos.



25. Compuesto según la reivindicación 24, caracterizado porque tienen un grupo R, definido en la reivindicación 1, en lugar de una de las cadenas con el grupo ftalimido.
26. Compuesto según la reivindicación 24, caracterizado porque está seleccionado entre:
- compuesto que reúne los descriptores $X^- = Br^-$, $n = 2$ y $n' = 1$ con los anillos imidazólico no sustituidos en sus carbonos (**4.1**, descrito).
27. Complejo de paladio de fórmula **5** caracterizado porque tiene una estructura con un ligando bis(NHC) derivado de compuestos de fórmula **4**, definida en las reivindicaciones 24 y 25, y dos ligandos X como los de los complejos mono(NHC) de paladio de la reivindicación 13,



5

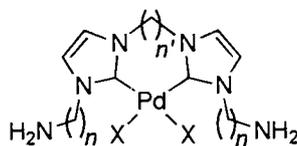
que comprende:

- 5 - un bis(NHC), derivado de compuestos de la fórmula 4 indicada, preferentemente coordinados por sus carbonos en posición 2.

28. Complejo según la reivindicación 27, caracterizado porque está seleccionado entre:

- 10 - complejo que reúne los descriptores $X^- = Br^-$, $n = 2$ y $n' = 1$ con los anillos imidazólico no sustituidos en sus carbonos (5.1, descrito).

29. Complejo según la reivindicación 27, pero de fórmula III(A), caracterizado porque tiene una estructura con grupos amina primaria en lugar de grupos ftalimido.



III(A)

15

30. Complejo según la reivindicación 29, caracterizado porque tienen un grupo R, definido en la reivindicación 1, en lugar de una de las cadenas con el grupo amina.

20

31. Complejo según la reivindicación 29, caracterizado porque está seleccionado entre:

- complejo que reúne los descriptores $X^- = Br^-$, $n = 2$ y $n' = 1$ con los anillos imidazólico no sustituidos en sus carbonos (III(A)1, descrito).

25

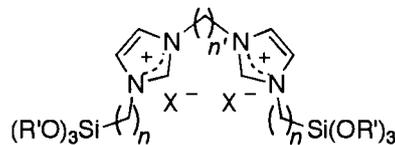
32. Un procedimiento de síntesis de los compuestos con fórmula III(A), definida en la reivindicación 29, que comprende:

- la formación, aislamiento y purificación de los compuestos de fórmula 4, definida en las reivindicaciones 24 y 25.
- la metalación de los anteriores con acetato de paladio para formar y aislar complejos bis(NHC) quelato 5 de la reivindicación 27.
- desprotección de las aminas primarias mediante tratamiento de los complejos 5 con hidracina.

5

33. Compuesto según reivindicación 24, pero de fórmula 6, caracterizado porque tiene una estructura con grupos trimetoxisililo o trietoxisililo en lugar del grupo ftalimido,

10



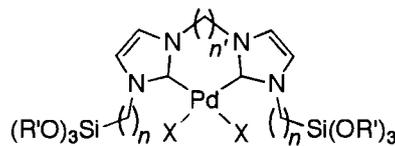
6

34. Compuesto según reivindicación 33, caracterizado porque tienen un grupo R, definido en la reivindicación 1, en lugar de una de las cadenas con el grupo trimetoxisililo o trietoxisililo.

15

35. Complejo de paladio según reivindicación 27, pero de fórmula III(Si), caracterizado porque tiene una estructura con grupos trimetoxisililo o trietoxisililo en lugar del grupo ftalimido,

20



III(Si)

36. Complejo de paladio según reivindicación 34, caracterizado porque tienen un grupo R, definido en la reivindicación 1, en lugar de una de las cadenas con el grupo trimetoxisililo o trietoxisililo.

25

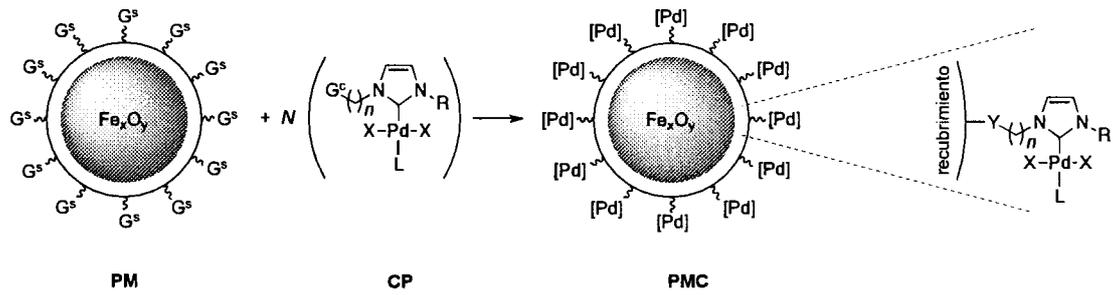


Figura 1

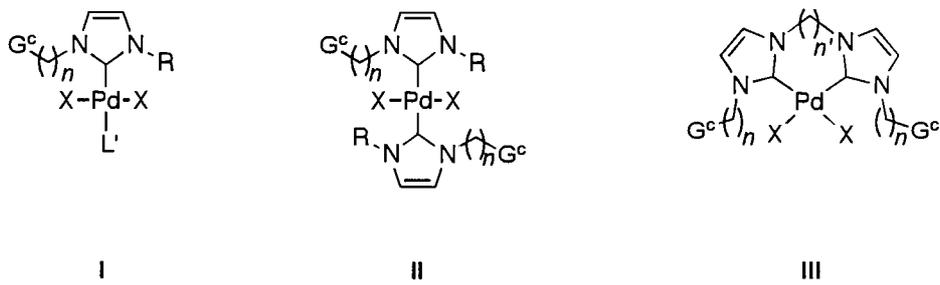


Figura 2

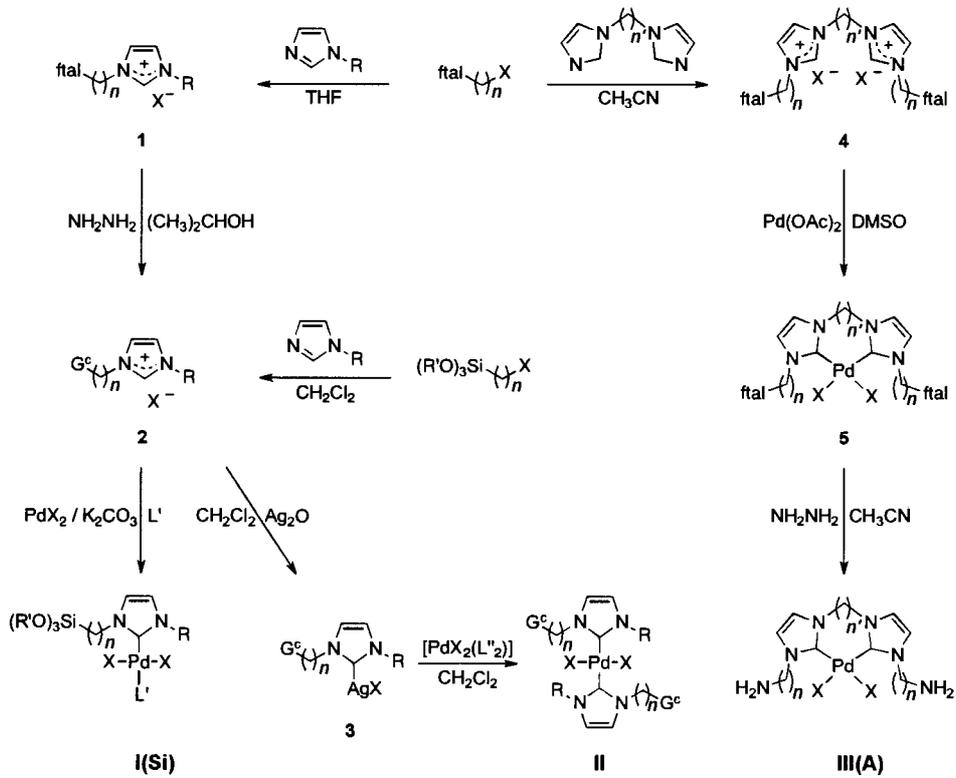


Figura 3



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201400881

②② Fecha de presentación de la solicitud: 26.06.2014

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	J R HARJANI et al., Dalton Transactions 2008, nº 34, págs 4595-4601. "Removal of metal ions from aqueous solutions using chelating task-specific ionic liquids", esquema 1 compuestos 2,4; esquema 3 compuestos 11,13.	1,3,7,9,10
A		2,8,13,24-32
X	G BORJA et al., European Journal Organic Chemistry 2012, págs 3625-3635. "Recyclable hybrid silica-based catalysts derived from Pd-NHC complexes for Suzuki, Heck and Sonogashira reactions", esquema 1 compuestos 2,4.	4,6,11,12
A		5,33-36
X	V POLSHETTIWAR et al., Tetrahedron 2008, vol 64, págs 4637-4643. "Pd-N-heterocyclic carbene (NHC) organic silica: synthesis and application in carbon-carbon coupling reactions", esquema 1.	4-6,11,12,18-20
X	WO 2013019208 A1 (KOVIO) 07-02-2013, figura 3.	4,6,11,12,18-20
A		21-23
A	H M J WANG et al., Organometallics 1998, vol 17, nº 5, págs 972-975. "Facile synthesis of silver(I)-carbene complexes. Useful carbene transfer agents".	14,17

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
17.04.2015

Examinador
M. Fernández Fernández

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07F15/00 (2006.01)

C07F1/10 (2006.01)

C07D233/24 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07F, C07D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, CAS, ESPACENET, TXT

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 17.04.2015

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 2,5,8,13,14-17,21-36	SI
	Reivindicaciones 1,3,4-6,7,9-12,18-20	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 2,5,8,13,14-17,21-36	SI
	Reivindicaciones 1,3,4-6,7,9-12,18-20	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	J R HARJANI et al., Dalton Transactions 2008, nº 34, págs 4595-4601. "Removal of metal ions from aqueous solutions using chelating task-specific ionic liquids", esquema 1 compuestos 2,4; esquema 3 compuestos 11,13.	2008
D02	G BORJA et al., European Journal Organic Chemistry 2012, págs 3625-3635. "Recyclable hybrid silica-based catalysts derived from Pd-NHC complexes for Suzuki, Heck and Sonogashira reactions", esquema 1 compuestos 2,4.	2012
D03	V POLSHETTIWAR et al., Tetrahedron 2008, vol 64, págs 4637-4643. "Pd-N-heterocyclic carbene (NHC) organic silica: synthesis and application in carbon-carbon coupling reactions", esquema 1.	2008
D04	WO 2013019208 A1 (KOVIO)	07.02.2013
D05	H M J WANG et al., Organometallics 1998, vol 17, nº 5, págs 972-975. "Facile synthesis of silver(I)-carbene complexes. Useful carbene transfer agents"	1998

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud se refiere (reivindicaciones 1-10, 24-26 y 33-34) a los compuestos de fórmula 1 (reivindicación 1), de fórmula 2(Si) (reivindicación 4) y de fórmula 2(A) (reivindicación 7), todos ellos con estructura de sal de imidazolio N-sustituida o de bisimidazolio de fórmula 4 (reivindicación 24) y de fórmula 6 (reivindicación 33). Las reivindicaciones 11-13 se refieren a los complejos de Pd de fórmulas I(Si) (reivindicación 11) y I(A) (reivindicación 13) y III(Si) (reivindicación 35) y las reivindicaciones 14-17 a los complejos de Ag de fórmulas 3(Si) (reivindicación 14) y 3(A) (reivindicación 16) de las sales de imidazolio anteriores.

Las reivindicaciones 18-23 y 27-32 describen los complejos de Pd de fórmula II(Si) (reivindicación 18) y de fórmula II(A) (reivindicación 21) en cuya estructura hay dos ligandos imidazolio y de fórmulas 5 (reivindicación 27) y III(A) (reivindicación 29).

El documento D1 divulga sales de imidazolio y complejos metálicos de los mismos, en el esquema 1 los compuestos 2 y 4 y en el esquema 3 el compuesto 11 coinciden con los compuestos de las reivindicaciones 1 y 3 de la solicitud, también en el esquema 3 el compuesto 13 coincide con el compuesto de las reivindicaciones 7,9 y 10 de la solicitud, en consecuencia el documento D1 anula la novedad de las reivindicaciones 1, 3, 7, 9 y 10.

El documento D2 divulga sales de imidazolio sililadas y los complejos Pd-NHC correspondientes, en el esquema 1 los compuestos 2 y 4 son los mismos que los compuestos de las reivindicaciones 4 y 6 y los complejos de las reivindicaciones 11 y 12 de la solicitud, luego el documento D2 anula la novedad de las reivindicaciones 4,6,11 y 12 de la solicitud.

El documento D3 divulga la síntesis de complejos Pd-NHC y su aplicación como catalizadores en la reacción de Suzuki, por las mismas razones expuestas para D1 y D2 el documento D3 anula la novedad de las reivindicaciones 4-6, 11 y 12 (ver esquema 1 de D3) así como la novedad de los compuestos de fórmula II(Si) de las reivindicaciones 18-20 de la solicitud. Los documentos D3 y D4, ver esquema 1 compuestos III y IV de D3 y figura 3 de D4, divulgan sales de imidazolio disustituidas por radicales trietoxisililo y complejos bis imidazolio de Pd y en consecuencia anulan la novedad de las reivindicaciones 4,6,11,12 y 18-20 de la solicitud.

Respecto a las reivindicaciones 2,8,13-17 y 21-36 no se han encontrado divulgados estos compuestos, luego se consideran nuevas.

El documento D5 se considera el más próximo del estado de la técnica para las reivindicaciones 14-17, divulga la síntesis de complejos de Ag que se utilizan como intermedios para obtener otros complejos metálicos, ver esquema 1. Se considera que las reivindicaciones 14-17 son nuevas ya que los compuestos 3(Si) y 3(A) no se han encontrado divulgados, también se consideran inventivas pues para un técnico en la materia no sería obvio deducir el resultado de aplicar este procedimiento de síntesis a los complejos de la invención.

En conclusión, se considera que las reivindicaciones 2,8,13-17 y 21-36 son nuevas e inventivas y las reivindicaciones 1,3-7,9-12 y 18-20 carecen de novedad, todo ello según lo establecido en los Art. 6.1 y 8.1 de la Ley de Patentes 11/1986.